



**Viatcheslav  
Molchanov**

**Camadas luminescentes poliméricas modificadas por  
complexos de iões lantanídeos para conversão  
fotovoltaica**





**Viatcheslav  
Molchanov**

**Camadas luminescentes poliméricas modificadas por  
complexos de iões lantanídeos para conversão  
fotovoltaica**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob orientação científica da Doutora Maria Rute de Amorim e Sá Ferreira André, Professora Associada com Agregação do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e do Doutor Paulo Sérgio de Brito André, Professor Associado com Agregação do Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa.

Este trabalho foi realizado no âmbito do projeto CICECO-Instituto de Materiais de Aveiro CTM/50011 (POCI-01-0145-FEDER-007679), Laboratório Associado da Universidade de Aveiro e Instituto de Telecomunicações (iUD/EEA/50008/2013), cofinanciado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia/MCTES e do projeto SusPhotoSolutions project CENTRO-01-0145-FEDER-000005 (Fundação para a Ciência e a Tecnologia – FCT.EU/FEDER, COMPETE e Mais Centro-PORC).



Dedico este trabalho aos meus pais e à minha irmã, por estarem sempre presentes e por tornarem esta experiência possível.



## **o júri**

Presidente

**Professor Doutor Luís Miguel Rino Cerveira da Silva**

Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Arguente

**Doutora Ana Maria de Matos Charas**

Investigadora Principal do Instituto de Telecomunicações

Orientadora

**Professora Doutora Maria Rute de Amorim e Sá Ferreira André**

Professora Associada com Agregação do Departamento de Física da Universidade de Aveiro





## **agradecimentos**

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer aos meus orientadores, Professora Doutora Maria Rute de Amorim e Sá Ferreira André e ao Professor Doutor Paulo Sérgio de Brito André por toda a ajuda, apoio, disponibilidade e paciência na realização deste trabalho.

Agradeço igualmente à Mestre Ana Rita Frias e à Doutora Sandra Correia por toda a ajuda na realização da parte experimental e, no esclarecimento de todas as dúvidas sobre a mesma. À mestre Marita Cardoso, pela síntese dos compostos.

A todos os meus amigos, pela companhia e amizade.

Por fim, à minha família, por todo o esforço, apoio e perseverança.



## palavras-chave

Camadas luminescentes; Polímero; Iões lantanídeos; Conversão fotovoltaica.

## Resumo

Foram preparadas camadas luminescentes baseadas em polimetilmetacrilato (PMMA) modificadas pela adição de centros emissores baseados em complexos de íons lantanídeos capazes de absorver radiação solar na região espectral do ultravioleta e reemitir com um comprimento de onda específico na região espectral do visível e infravermelho. As camadas luminescentes foram depositadas na superfície das células fotovoltaicas baseadas em Si monocristalino com o objetivo de melhorar o seu desempenho, nomeadamente, a diminuição da radiação refletida e o aumento da eficiência quântica externa (EQE).

As camadas luminescentes utilizadas neste trabalho são compostas por diferentes complexos de íons lantanídeos ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ ), com o ligante 2-tenoiltrifluoroacetato (TTA), incorporados numa matriz de PMMA.

As camadas luminescentes foram estudadas por espectroscopia de absorção e fotoluminescência. Foi, também, realizada a caracterização ótica e elétrica de células fotovoltaicas na ausência e na presença das camadas luminescentes, nomeadamente, espectroscopia de reflectância, curvas V-I e EQE.

Concluiu-se que para as células revestidas com camadas baseadas em  $\text{Eu}^{3+}$  se registou um aumento relativo de EQE de 137 % e 72 % na região espectral compreendida entre 300 e 360 nm. No caso das camadas luminescentes baseadas em  $\text{Tb}^{3+}$ , registou-se um aumento relativo de 36 % na região espectral entre 325 e 340 nm. A deposição de camadas baseadas em  $\text{Nd}^{3+}$  revelou uma diminuição de reflectância total em toda a região espectral. Acresce que, no caso das células revestidas com  $\text{Yb}^{3+}$ , revelou-se um aumento relativo de 0,2 % no valor da potência máxima gerada pela célula.



**keywords**

Luminescent layers; Polymer; Lanthanide ions; Photovoltaic conversion.

**Abstract**

The luminescent layers prepared in this work are based on polymethylmethacrylate (PMMA) and modified by the addition of active emission centers based on lanthanide ion complexes, capable of absorb the incident solar radiation in the ultraviolet spectral region and reemit it with a specific wavelength in the visible and infrared spectral region. The luminescent layers have been deposited in the top surface of the monocrystalline silicon photovoltaic cells with the goal to improve its performance, namely, the reduction of radiation reflection and the enhance in the external quantum efficiency (EQE).

The prepared luminescent layers contain different lanthanide ion complexes, one complex per each cell, namely,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$ , with the 2-thenoyltrifluoroacetone (TTA) ligand and incapsulated in a polymeric matrix of PMMA.

The luminescent layers were studied by absorption and photoluminescence spectroscopy. Also, there have been done optical and electrical characterization of the photovoltaic cells in the absence and presence of luminescent layers, namely, reflectance spectroscopy, V-I curves and EQE.

It was concluded that the cells coated with  $\text{Eu}^{3+}$  showed a relative improvement of the EQE in the 300-360 nm region by 137 % and 72 %. In the case of luminescent layers coated with  $\text{Tb}^{3+}$ , there have been an enhancement of 36 % in the spectral region between 325 and 340 nm. The deposition of layers with  $\text{Nd}^{3+}$  showed a reduction of total reflection in the region 300-800 nm. Furthermore, in the case of solar cells coated with  $\text{Yb}^{3+}$ , it showed an improvement of 0,2 % in the maximum power of the cell.



## Conteúdo

Índice de figuras .....	i
Índice de tabelas.....	v
1. Enquadramento e motivação. ....	1
<i>Conversão fotovoltaica (PV)</i> .....	3
<i>Limite teórico de Shockley-Queisser</i> .....	5
2. Camadas luminescentes.....	9
<i>Fundamentos</i> .....	12
2.1 Fotoluminescência. ....	12
2.2 Mecanismo de funcionamento e perdas óticas. ....	13
2.3 Quantificação do desempenho.....	15
2.3.1 Eficiência Quântica Externa (EQE). ....	15
2.3.2 Reflectância - Fator de Haze ( $H_F$ ). ....	16
3. Procedimento e resultados experimentais .....	19
3.1 Processamento (síntese e deposição).....	19
3.2 Detalhes experimentais.....	21
3.2.1 Caracterização ótica.....	21
Espectroscopia de absorção e reflectância. ....	21
Espectroscopia de fotoluminescência.....	22
Eficiência quântica externa (EQE).....	22
3.2.2 Caracterização elétrica. ....	23
Medidas V-I.....	23
3.3 Resultados e discussão. ....	23
3.3.1 Espectroscopia de absorção. ....	23
3.3.2 Espectroscopia de fotoluminescência. ....	25
3.3.3 Células PV.....	27
<i>PMMA-Eu<sup>3+</sup></i> .....	27
<i>PMMA-Tb<sup>3+</sup></i> .....	31
<i>PMMA-Nd<sup>3+</sup></i> .....	34
<i>PMMA-Yb<sup>3+</sup></i> .....	37
4. Conclusões e trabalho futuro .....	41
Bibliografia .....	43





## Índice de figuras

Figura 1.1 - Esquema ilustrando a distribuição do consumo de energia primária (2016) <b>a)</b> no Mundo e <b>b)</b> em Portugal [3].....	1
Figura 1.2 – Diagrama esquemático representando as bandas de um semicondutor. Adaptado de [10].....	3
Figura 1.3 – Esquema de funcionamento de uma célula PV de junção p-n típica. Adaptado de [10].....	3
Figura 1.4 – <b>a)</b> Esquema ilustrando a incidência solar AM na Terra. Adaptado de [13], <b>b)</b> Espectros de irradiância solar de AM 0, AM 1.5G, AM 1.5D e corpo negro a 6000 K. Dados retirados de [14].....	5
Figura 1.5 - Curva da eficiência de conversão máxima em função da energia de hiato para a $T = 298,15$ K com as condições AM 1,5G. Eficiências recorde obtidas em laboratório de células solares com; homo-junção (círculos); hétero-junção (quadrados); energia de hiato direta (a cheio); e indireta (vazio). Adaptado de [13].....	6
Figura 2.1 – Fração de radiação máxima utilizada pelas células PV típicas de Si (área sombreada à verde) e fração que pode ser utilizada para processos de DC, DS e UC. Adaptado de [16].....	9
Figura 2.2 – Diagrama de energia ilustrando diferentes tipos de transições. Proposto pela primeira vez pelo físico polaco Alexander Jablonski, em 1933. Adaptado de [29].....	12
Figura 2.3 – <b>a)</b> Estrutura molecular do complexo baseado em $\text{Eu}^{3+}$ . Adaptado de [28]. <b>b)</b> Diagrama ilustrativo de transferência de energia entre os estados excitados do TTA e o íon $\text{Eu}^{3+}$ , em que $S_0$ (singleto fundamental), $S_1$ (singleto excitado) e $T_1$ (triplete excitado). Adaptado de [28].....	13
Figura 2.4 – Esquema do princípio de funcionamento de uma CL para DC/DS, com ilustração dos respetivos processos de luminescência e perdas associadas. Adaptado de [31].....	14
Figura 2.5 – Esquema ilustrando a interação da radiação incidente com um determinado material. Adaptado de [34].....	16
Figura 2.6 – Esquema representativo da reflexão difusa e especular. Adaptado de [36]....	17
Figura 2.7 – Esquema representativo da componente da reflectância difusa, devido ao espalhamento e dispersão dentro do material.....	17
Figura 3.1 – Célula PV sob incidência de <b>a)</b> AM 1.5G e <b>b)</b> UV (365 nm).....	20
Figura 3.2 – Célula PV revestida com $\text{PMMA-Eu}^{3+}$ sob incidência de <b>a)</b> AM 1.5G e <b>b)</b> UV (365 nm).....	20

Figura 3.3 – Célula PV revestida com $PMMA-Tb^{3+}$ sob incidência de <b>a)</b> AM 1.5G e <b>b)</b> UV (365 nm).....	21
Figura 3.4 – Espectros de absorção dos compostos $PMMA-Eu^{3+}$ , $Tb^{3+}$ , $Nd^{3+}$ e $Yb^{3+}$ .....	23
Figura 3.5 – Espectro de absorvância do ligante TTA. Adaptado de [42].....	24
Figura 3.6 – Resposta espectral de um fotodíodo de Si, FD11A da Thorlabs. Retirado de [43].....	24
Figura 3.7 – Espectro de emissão de $PMMA-Eu^{3+}$ excitado a 380 nm.....	25
Figura 3.8 – Espectro de emissão de $PMMA-Tb^{3+}$ excitado a 360 nm.....	25
Figura 3.9 – Espectro de emissão de $PMMA-Nd^{3+}$ excitado a 380 nm.....	26
Figura 3.10 – Espectro de emissão de $PMMA-Yb^{3+}$ excitado a 380 nm.....	26
Figura 3.11 – Espectros de emissão de $PMMA-Eu^{3+}$ , $Tb^{3+}$ , $Nd^{3+}$ e $Yb^{3+}$ , e resposta espectral normalizada de um fotodíodo de Si.....	27
Figura 3.12 – Espectros das células PV1 e PV2 sem e com deposição de $PMMA-Eu^{3+}$ de <b>a)</b> reflectância difusa e <b>b)</b> reflectância total.....	27
Figura 3.13 – Fator de Haze para as células <b>a)</b> PV1 e PV1- $PMMA-Eu^{3+}$ <b>b)</b> PV2 e PV2- $PMMA-Eu^{3+}$ .....	28
Figura 3.14 – Corrente elétrica gerada nas células <b>a)</b> PV1 e PV1- $PMMA-Eu^{3+}$ e <b>b)</b> PV2 e PV2- $PMMA-Eu^{3+}$ .....	28
Figura 3.15 – EQE das células <b>a)</b> PV1 e PV1- $PMMA-Eu^{3+}$ <b>b)</b> PV2 e PV2- $PMMA-Eu^{3+}$ ...	29
Figura 3.16 – Aumento de EQE na região entre 300 e 360 nm das células <b>a)</b> PV1 e PV1- $PMMA-Eu^{3+}$ e <b>b)</b> PV2 e PV2- $PMMA-Eu^{3+}$ .....	29
Figura 3.17 – Curvas P-V das células <b>a)</b> PV1 e PV1- $PMMA-Eu^{3+}$ <b>b)</b> PV2 e PV2- $PMMA-Eu^{3+}$ .....	30
Figura 3.18 – Espectros das células PV3 e PV4 sem e com deposição de $PMMA-Tb^{3+}$ de <b>a)</b> reflectância difusa e <b>b)</b> reflectância total.....	31
Figura 3.19 – Fator de Haze para as células <b>a)</b> PV3 e PV3- $PMMA-Tb^{3+}$ <b>b)</b> PV4 e PV4- $PMMA-Tb^{3+}$ .....	31
Figura 3.20 - Corrente elétrica gerada nas células <b>a)</b> PV3 e PV3- $PMMA-Tb^{3+}$ <b>b)</b> PV4 e PV4- $PMMA-Tb^{3+}$ .....	32
Figura 3.21 - EQE das células <b>a)</b> PV3 e PV3- $PMMA-Tb^{3+}$ <b>b)</b> PV4 e PV4- $PMMA-Tb^{3+}$ ...	32
Figura 3.22 – Curvas P-V das células <b>a)</b> PV3 e PV3- $PMMA-Tb^{3+}$ <b>b)</b> PV4 e PV4- $PMMA-Tb^{3+}$ .....	33
Figura 3.23 – Espectros das células PV5 e PV6 sem e com deposição de $PMMA-Nd^{3+}$ de <b>a)</b> reflectância difusa e <b>b)</b> reflectância total.....	34

Figura 3.24 – Fator de Haze para as células <b>a)</b> PV5 e PV5- <i>PMMA</i> -Nd <sup>3+</sup> <b>b)</b> PV6 e PV6- <i>PMMA</i> -Nd <sup>3+</sup> .....	35
Figura 3.25 - Corrente elétrica gerada nas células <b>a)</b> PV5 e PV5- <i>PMMA</i> -Nd <sup>3+</sup> <b>b)</b> PV6 e PV6- <i>PMMA</i> -Nd <sup>3+</sup> .....	35
Figura 3.26 - EQE das células <b>a)</b> PV5 e PV5- <i>PMMA</i> -Nd <sup>3+</sup> <b>b)</b> PV6 e PV6- <i>PMMA</i> -Nd <sup>3+</sup> ...	36
Figura 3.27 – Curvas P-V das células <b>a)</b> PV5 e PV5- <i>PMMA</i> -Nd <sup>3+</sup> <b>b)</b> PV6 e PV6- <i>PMMA</i> -Nd <sup>3+</sup> .....	36
Figura 3.28 – Espectros das células PV7 e PV8 sem e com deposição de <i>PMMA</i> -Yb <sup>3+</sup> de <b>a)</b> reflectância difusa e <b>b)</b> reflectância total.....	37
Figura 3.29 – Fator de Haze para as células <b>a)</b> PV7 e PV7- <i>PMMA</i> -Yb <sup>3+</sup> <b>b)</b> PV8 e PV8- <i>PMMA</i> -Yb <sup>3+</sup> .....	38
Figura 3.30 - Corrente elétrica gerada nas células <b>a)</b> PV7 e PV7- <i>PMMA</i> -Yb <sup>3+</sup> <b>b)</b> PV8 e PV8- <i>PMMA</i> -Yb <sup>3+</sup> .....	38
Figura 3.31 - EQE das células <b>a)</b> PV7 e PV7- <i>PMMA</i> -Yb <sup>3+</sup> <b>b)</b> PV8 e PV8- <i>PMMA</i> -Yb <sup>3+</sup> ...	39
Figura 3.32 – Curvas P-V das células <b>a)</b> PV7 e PV7- <i>PMMA</i> -Yb <sup>3+</sup> <b>b)</b> PV8 e PV8- <i>PMMA</i> -Yb <sup>3+</sup> .....	39



## Índice de tabelas

Tabela 2.1 – Principais transições de emissão de alguns $\text{Ln}^{3+}$ utilizados em processos de UC, DC e DS. Adaptado de [16].....	10
Tabela 2.2 – Materiais luminescentes usados em camadas luminescentes depositadas em células PV baseadas em Si cristalino e valores EQE, corrente elétrica gerada e eficiência de conversão.....	11
Tabela 3.1 – Listagem das camadas de complexos $\text{Ln}^{3+}$ incorporados em <i>PMMA</i> depositados sobre as células PV. Os valores de espessura de cada camada de filme são, também, indicados.....	20
Tabela 3.2 – Variação de corrente elétrica ( $I$ ), EQE, potência máxima ( $P_{\text{máx}}$ ) sem e com a deposição dos filmes finos de <i>PMMA-Eu<sup>3+</sup></i> (com espessura $d$ ), nas células PV1 e PV2....	30
Tabela 3.3 – Variação de corrente elétrica total ( $I_{\text{total}}$ ), EQE, potência máxima ( $P_{\text{máx}}$ ) sem e com a deposição dos filmes finos de <i>PMMA-Tb<sup>3+</sup></i> (com espessura $d$ ), nas células PV3 e PV4.....	34
Tabela 3.4 – Variação de corrente elétrica total ( $I_{\text{total}}$ ), EQE, potência máxima ( $P_{\text{máx}}$ ) sem e com a deposição dos filmes finos de <i>PMMA-Nd<sup>3+</sup></i> (com espessura $d$ ), nas células PV5 e PV6.....	37
Tabela 3.5 – Variação de corrente elétrica total ( $I_{\text{total}}$ ), EQE, potência máxima ( $P_{\text{máx}}$ ) sem e com a deposição dos filmes finos de <i>PMMA-Yb<sup>3+</sup></i> (com espessura $d$ ), nas células PV7 e PV8.....	40



## 1. Enquadramento e motivação.

Desde a revolução industrial até aos dias de hoje, os combustíveis fósseis, nomeadamente, o carvão, o petróleo e o gás natural, têm sido os principais recursos utilizados para a geração de energia. A produção de energia em quantidades elevadas e a custo controlado proporcionaram um aumento substancial da qualidade de vida das pessoas e, em conjugação com a melhoria da medicina, a população mundial cresceu significativamente, passando de 1 bilhão de pessoas no ano de 1800 para, aproximadamente, 6,5 biliões em 2015 [1]. Com o sucessivo crescimento da população mundial e de modo a satisfazer as suas necessidades, a demanda por energia aumentou, passando o seu consumo de 1133 Mtep (toneladas equivalentes de petróleo), em 1900, para 13276 Mtep, em 2016 [2] [3], traduzindo-se num crescimento de 1171 %, neste período. Do total de energia primária consumida à data de 2016, isto é, energia disponível na natureza antes de ser convertida ou transformada, 85,5 % correspondia a energia transformada a partir de combustíveis fósseis. No mesmo ano (2016), o consumo de energias renováveis situa-se em 10,1 % do valor total de energia consumida. Este setor de energia teve um aumento no consumo/produção de 170 % entre 2006 e 2016, passando de 780,7 para 1329,9 Mtep. Na figura 1.1 a) é possível ver um esquema da distribuição do consumo de energia primária no mundo, e na figura 1.1 b) em Portugal, em 2016 [3].

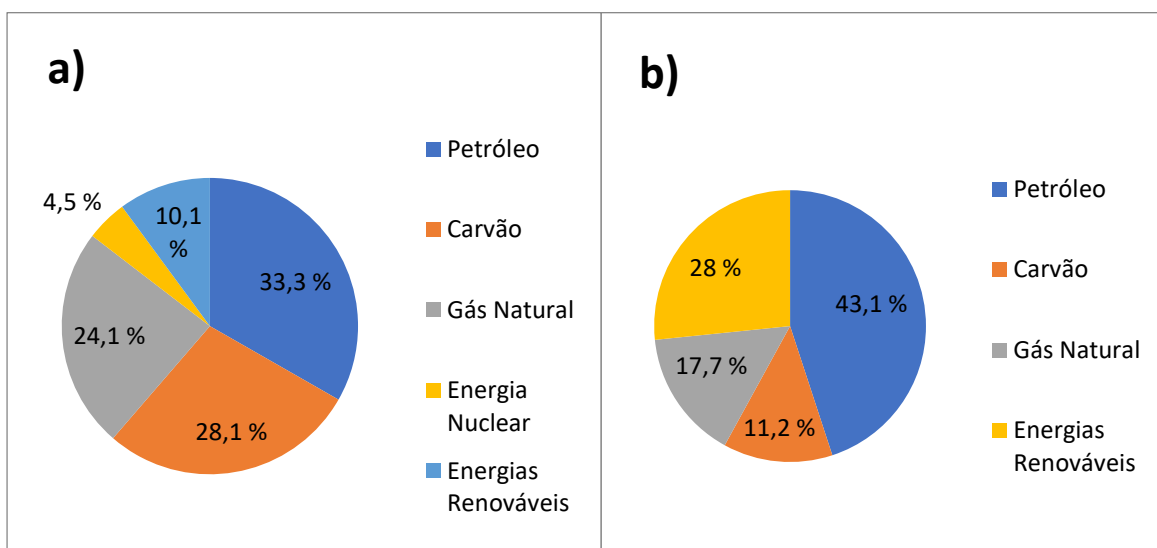


Figura 1.1 - Esquema ilustrando a distribuição do consumo de energia primária (2016)  
a) no Mundo e b) em Portugal [3].

No que respeita ao caso da União Europeia 28 (UE-28), segundo dados de 2015, consumiram-se 1257 Mtep de energia primária, sendo que 16,7 % corresponde ao consumo

de energias renováveis, destaca-se a enorme evolução nesse ramo energético, pois, em 2004, essa parcela apenas correspondia a 8,5 % [4]. Um dos objetivos da União Europeia, para 2020, é atingir uma parcela de 20 % no consumo/produção de energias renováveis, face ao consumo de energia primária total. Relativamente à distribuição das fontes das energias renováveis na UE-28, a principal parcela (59 %) corresponde à biomassa e biocombustíveis, seguida de energia hídrica (14,4 %), energia eólica (12,7 %), energia solar (6,4 %), resíduos sólidos urbanos (4,3 %) e energia geotérmica (3,2 %) [4].

Relativamente a Portugal, houve um consumo energético em 2016 de 26 Mtep. Entre 2006 e 2016, o consumo energético cresceu 3,6 %, passando de 25,1 para 26 Mtep. Portugal apresentou uma distribuição ligeiramente diferente do consumo de energia primária, relativamente à estatística mundial. Em particular, 72 % correspondendo aos consumos de combustíveis fósseis e uns promissores 28 % às energias renováveis, tal como é ilustrado na figura 1.1 b) [3].

Como é largamente conhecido, a queima e utilização dos combustíveis fósseis tem como consequência a emissão de gases de efeito de estufa, nomeadamente CO<sub>2</sub>. Estes gases absorvem a radiação na região espectral do infravermelho irradiada pela terra, mantendo parte do calor na atmosfera, em vez de este ser libertado para o espaço. Todo este processo de retenção de calor faz aumentar a temperatura terrestre, ameaçando assim, a médio e longo prazo, o equilíbrio e a sobrevivência dos ecossistemas [5]. Dado este facto, é necessário investir nas alternativas aos combustíveis fósseis para geração de energia. As energias renováveis, nomeadamente as energias solar, eólica, hídrica, biomassa e geotérmica têm demonstrado ser uma alternativa fiável para a substituição das fontes de energia convencional [6].

Em Portugal, a energia solar representa apenas 3 % do consumo de energia renovável total, um valor mais baixo em cerca de metade relativamente ao valor da UE-28 (6,4 %) [7]. Esse é um dado estranho, pois Portugal é um dos países da EU-28 com maior tempo anual de irradiação solar. Como exemplo, a média anual de irradiação solar em Lisboa é de 473 W/m<sup>2</sup>, comparando, por exemplo, com a Alemanha, que tem o maior parque solar da Europa, Berlim (293 W/m<sup>2</sup>) ou mesmo a França, Nantes (348 W/m<sup>2</sup>) [8] [9].

Tendo em conta as informações apresentadas anteriormente, nomeadamente as consequências da utilização dos combustíveis fósseis e o enorme potencial de irradiação solar que existe em Portugal, é de extrema importância desenvolver e otimizar a tecnologia para aproveitamento da energia solar. A principal motivação deste trabalho surge no âmbito de dar um contributo à melhoria de eficiência de conversão das células solares de silício (Si), utilizando camadas luminescentes (filmes finos) baseados em complexos de iões lantanídeos (Ln<sup>3+</sup>) incorporados em matrizes poliméricas.



## ***Conversão fotovoltaica (PV).***

A conversão PV é definida como conversão de energia solar em energia elétrica, através do efeito fotovoltaico. Este efeito ocorre em materiais semicondutores, que se caracterizam por 2 bandas de energia, de valência e de condução separadas por uma energia de hiato, figura 1.2 [10].

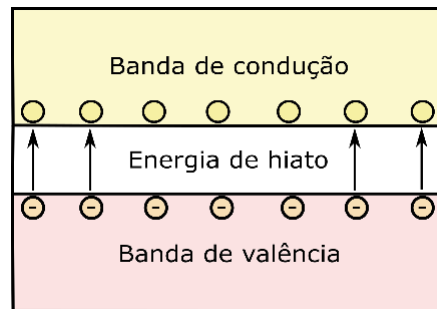


Figura 1.2 – Diagrama esquemático representando as bandas de um semicondutor.  
Adaptado de [10].

Do ponto de vista físico, a banda de valência caracteriza-se por ser a banda de maior energia completamente preenchida pelos eletrões, onde, na presença de energia igual ou superior à energia de hiato, ocorre transição de eletrões para a banda de condução, onde estes se podem mover livremente pelo material, promovendo deste modo corrente elétrica [10]. Todas as células solares são constituídas por materiais semicondutores, formando-se junções p-n, em que o tipo-p possui excesso de buracos e o tipo-n excesso de eletrões.

Um esquema de estrutura de uma célula PV típica com junção p-n é ilustrada na figura 1.3.

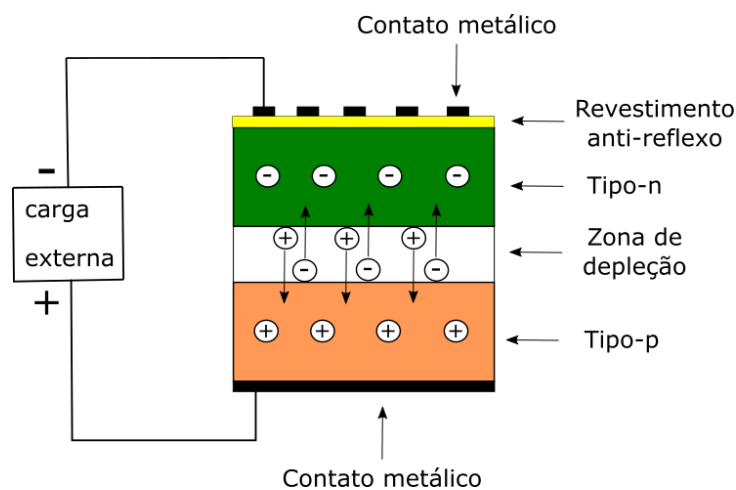


Figura 1.3 – Esquema de funcionamento de uma célula PV de junção p-n típica. Adaptado de [10].

Quando o semicondutor tipo-n fica em contato com um do tipo-p, é criada uma zona de depleção, onde existe difusão dos respectivos portadores de carga, estabelecendo-se um campo elétrico. Sob incidência de radiação solar, quando um fóton é absorvido na zona de depleção é criado um par elétron-buraco, isto é, o elétron e o buraco ficam livres e sob ação do campo elétrico criado na região de depleção são reconduzidos para um circuito externo, gerando corrente elétrica.

Atualmente, existem vários tipos de células PV no mercado e em desenvolvimento. De uma maneira geral, estas podem ser distribuídas em 3 gerações diferentes.

A primeira geração, e atualmente a mais utilizada e comercializada, com uma quota de mercado de 90%, é baseada em Si cristalino, tanto na forma de Si monocristalino como policristalino. Este elemento tem a vantagem de ser o segundo elemento mais abundante na Terra, é estável e não tóxico. O Si tem uma energia de hiato de 1,12 eV e a eficiência de conversão de radiação solar em energia elétrica associada a esta tecnologia varia tipicamente entre 11 % e 20 % [10].

A segunda geração inclui filmes finos que podem ser distribuídos por três famílias, nomeadamente, Si amorfo e micro amorfo (1,7 eV), Telureto de Cádmio (CdTe) (1,45 eV) e, por fim, a célula solar baseada em CIGS (Cobre-Índio-Gálio-Selênio). Para absorver a mesma quantidade de radiação solar os filmes finos reduzem em 99% a quantidade de material usado, em comparação com células solares baseadas em Si cristalino. Em geral, apresentam uma eficiência de conversão entre 5 % e 13 % [10].

A terceira geração diz respeito às células solares baseadas em compostos orgânicos, tais como os semicondutores orgânicos. Esta tecnologia, ainda, está em fase de desenvolvimento. Essencialmente, as células solares orgânicas são filmes finos à base de polímeros, usando, preferencialmente, como elétrodo Óxido-Estanho-Índio (ITO) por ser um composto (semi) transparente. O facto de usar polímeros no filme fino traz a vantagem de ser uma solução mais económica relativamente às células baseadas em Si cristalino, pois tem custos de fabricação e instalação mais baixos. No entanto, dado que tem uma energia de hiato superior a 2 eV, existe uma redução da absorção de fótons em aproximadamente 30 %, em comparação com células solares baseadas em Si [10].

Outro tipo de células solares em desenvolvimento são as células solares sensibilizadas por corantes (DSSCs). Estas células podem-se considerar como híbridas, sendo compostas por células orgânicas e inorgânicas. Este sistema é constituído por um ânodo, geralmente Óxido-Estanho-Flúor (FTO) ou Óxido-Estanho-Índio (ITO), uma camada semicondutora de  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{ZnO}$ . Para aumentar a absorção da radiação solar o corante é, geralmente, ligado ao rutênio ou porfirina. A seguir, surge o eletrólito orgânico, geralmente um solvente com iodeto para realizar a regeneração do corante realizando operações de oxidação-redução. Por fim, o cátodo, uma camada de vidro utilizando os mesmos materiais do ânodo, mas revestidos de platina de modo a acelerar o processo,

servindo como catalisador. Esta tecnologia apresenta uma eficiência de conversão entre 7 % e 11% [10] [11].

### ***Limite teórico de Shockley-Queisser.***

Existe um limite teórico para a eficiência de conversão de uma célula solar de junção p-n, este foi inicialmente calculado e publicado por William Shockley e Hans J. Queisser em 1961 com o nome de artigo de “*Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells*” [12].

Este limite estabelece qual é a potência elétrica máxima produzida numa junção p-n, aquando da incidência de fótons através de vários tipos de emissões, nomeadamente para uma emissão de um corpo negro com uma temperatura de 6000 K, para uma incidência terrestre solar de  $1000,4 \text{ W/m}^2$  designada por massa de ar 1,5G (AM 1,5G), incidência terrestre solar de  $900,1 \text{ W/m}^2$  designada por massa de ar 1,5D (AM 1,5D) e por fim uma incidência perpendicular à Terra fora da atmosfera designada por massa de ar 0 (AM 0), figura 1.4 [13].

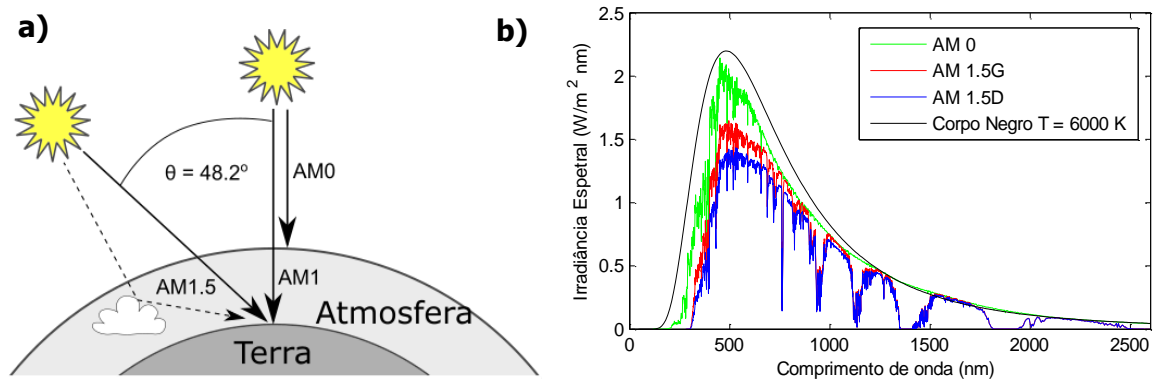


Figura 1.4 – **a)** Esquema ilustrando a incidência solar AM na Terra. Adaptado de [13], **b)** Espectros de irradiância solar de AM 0, AM 1.5G, AM 1.5D e corpo negro a 6000 K. Dados retirados de [14].

Para se realizar a estimativa teórica dos valores máximos de eficiência de conversão de radiação em potência elétrica dos diferentes tipos de junções p-n, assumiu-se que as únicas recombinações presentes na célula solar ideal são as radiativas, sendo as não

radiativas iguais a zero. Assumiu-se, igualmente, que os fótons com energia menor do que a energia de hiato não produzem qualquer par elétron-buraco e os fótons com maior energia do que a energia de hiato produzem pares elétron-buraco com 100 % de eficiência quântica externa. Eficiência quântica externa é um parâmetro muito útil que mede a taxa de conversão de fótons em pares de elétron-buraco, ou seja, 100 % significa que cada fóton gera um par. Este estudo foi feito em função da energia de hiato [13].

Na figura 1.5 estão ilustradas as estimativas feitas pelo Sven Ruhle quanto aos limites teóricos máximos de eficiência de conversão, sob incidência de AM 1,5 G [13].

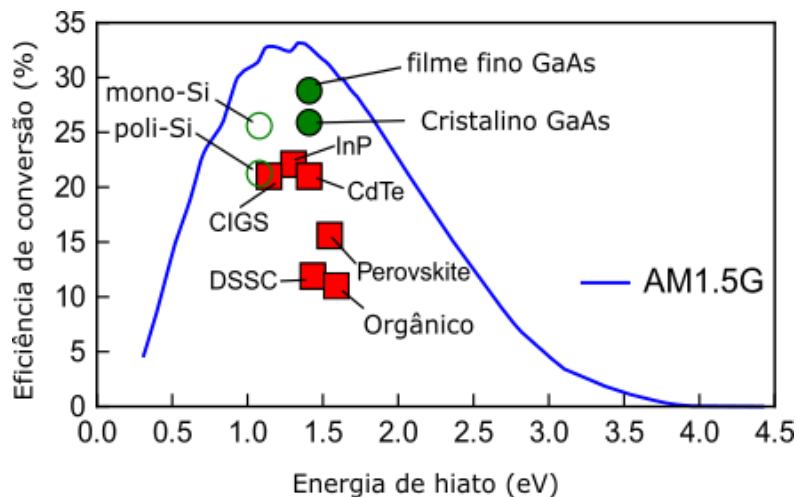


Figura 1.5 - Curva da eficiência de conversão máxima em função da energia de hiato para a  $T = 298,15$  K com as condições AM 1,5 G. Eficiências recorde obtidas em laboratório de células solares com; homo-junção (círculos); hetero-junção (quadrados); energia de hiato direta (a cheio); e indireta (vazio). Adaptado de [13].

A curva a azul representa o limite teórico máximo de eficiência de conversão de radiação incidente em potência elétrica em função da energia de hiato das junções p-n, sob incidência de AM 1,5 G. Na figura estão igualmente representadas as eficiências de conversão recorde obtidas em laboratório de células solares com diferentes tipos de junções p-n, nomeadamente, homo-junções e hetero-junções. Obtiveram-se dois máximos locais de eficiência de conversão de 32,85 % para uma energia de hiato de 1,15 eV e 33,16 % para uma de 1,34 eV, utilizando um valor de temperatura da célula solar de  $T = 298,15$  K. A célula solar baseada em Si monocristalino apresenta atualmente uma eficiência de conversão recorde de aproximadamente 25 % [15], tendo em conta que tem uma energia de hiato de 1,12 eV, e segundo os cálculos do limite teórico de Shockley-Queisser, para esta energia de hiato a sua eficiência de conversão máxima é de 31 % [13].

Vários fatores contribuem para a célula solar baseada em Si monocristalino não atingir ainda a eficiência de conversão máxima de 31 %, sendo estes as perdas por reflexão, resistência nos contatos e na junção, e por fim, a incompleta absorção de fótons

na totalidade do espectro solar incidente na Terra. A não absorção fotônica de energia inferior à energia de hiato e a termalização de fótons com energia superior, representam um desperdício de aproximadamente 50 % de energia solar incidente. Uma forma de aumentar a eficiência de conversão é aproveitar de uma maneira mais eficiente a absorção do espectro solar. Tem-se estudado, nos últimos tempos, a aplicação de filmes finos (camadas luminescentes) sobre as células baseadas em Si cristalino precisamente com o objetivo de aproveitar a gama de comprimentos de onda de fótons incidentes que não são absorvidos [16] e, em simultâneo, explorar a possibilidade de diminuir as perdas por reflexão, aumentando a radiação confinada na célula e a probabilidade de um fóton gerar o efeito PV.



## 2. Camadas luminescentes.

Existem 3 processos principais de conversão da radiação solar, nomeadamente, i) conversão descendente de energia (DC), usualmente designado em inglês por *Downconversion*, ii) conversão desviada de emissão (DS), designado em inglês por *Downshifting* e iii) conversão ascendente de energia (UC), designado por *Upconversion*. Nos primeiros dois casos, DC e DS, os fótons de maior energia originam fótons de menor energia, sendo que em DC um fóton incidente gera 2 fótons e em DS um fóton incidente gera 1 fóton. No processo UC dois ou mais fótons de menor energia originam um fóton de maior energia, figura 2.1 [16].

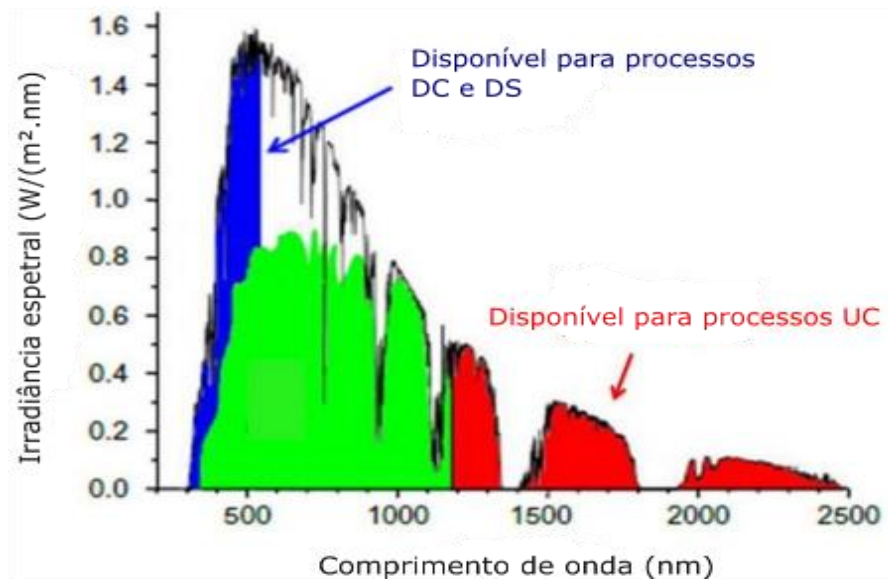


Figura 2.1 – Fração de radiação máxima utilizada pelas células PV típicas de Si (área sombreada à verde) e fração que pode ser utilizada para processos de DC, DS e UC. Adaptado de [16].

Essencialmente, existem 3 tipos de centros emissores usados em camadas luminescentes, nomeadamente iões lantanídeos ( $\text{Ln}^{3+}$ ), pontos quânticos (QDs) e corantes orgânicos [16] [17] [18].

Os  $\text{Ln}^{3+}$  são elementos promissores para serem aplicados nas camadas luminescentes pela razão de terem propriedades de luminescência na região espectral de maior absorção das células baseadas em Si. Em particular, são caracterizados por uma região de emissão que pode ser sintonizada desde o visível até ao infravermelho, sendo que a gama de absorção é controlada pelos ligandos escolhidos. Ao contrário dos corantes, a separação entre o máximo de energia de absorção e de emissão (designado por desvio de

Stokes) é elevada (300-600 nm), esperando-se por isso, uma diminuição das perdas associadas à auto-absorção.

A tabela 2.1 lista as transições observadas no espectro de emissão de alguns  $\text{Ln}^{3+}$ , tendo em conta os seus estados iniciais, excitados e finais, comprimentos de onda de emissão e os respetivos processos em que podem ser usados (UC, DC e DS).

Tabela 2.1 – Principais transições de emissão de alguns  $\text{Ln}^{3+}$  utilizados em processos de UC, DC e DS. Adaptado de [16].

$\text{Ln}^{3+}$	Estado Inicial	Estado excitado	Estado final	Comprimento de onda de emissão (nm)	Processo
$\text{Pr}^{3+}$	$^3\text{H}_4$	$^3\text{P}_0 \rightarrow$	$^3\text{H}_4$	480	UC e DC
$\text{Nd}^{3+}$	$^4\text{I}_{9/2}$	$^2\text{P}_{3/2} \rightarrow$	$^4\text{I}_{11/2}$	410	UC e DC
			$^4\text{I}_{13/2}$	452	UC e DC
		$^4\text{F}_{3/2} \rightarrow$	$^4\text{I}_{11/2}$	1064	DC e DS
$\text{Sm}^{3+}$	$^6\text{H}_{5/2}$	$^4\text{G}_{5/2} \rightarrow$	$^6\text{H}_{7/2}$	601	DS
$\text{Eu}^{3+}$	$^7\text{F}_0$	$^5\text{D}_0 \rightarrow$	$^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$	570 – 720	UC e DS
$\text{Tb}^{3+}$	$^7\text{F}_6$	$^5\text{D}_4 \rightarrow$	$^7\text{F}_{6,5,4,3}$	480 – 650	UC, DC e DS
$\text{Dy}^{3+}$	$^6\text{H}_{15/2}$	$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow$	$^6\text{H}_{13/2}$	575	DC e DS
$\text{Ho}^{3+}$	$^5\text{I}_8$	$^5\text{S}_2, ^5\text{F}_4 \rightarrow$	$^5\text{I}_8$	540	UC e DC
		$^5\text{I}_6 \rightarrow$	$^5\text{I}_8$	1180	DC
$\text{Er}^{3+}$	$^4\text{I}_{15/2}$	$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow$	$^4\text{I}_{15/2}$	545	UC e DC
		$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow$	$^4\text{I}_{15/2}$	665	UC e DC
		$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow$	$^4\text{I}_{15/2}$	800	UC e DC
		$^4\text{I}_{11/2} \rightarrow$	$^4\text{I}_{15/2}$	980	UC e DC
		$^4\text{I}_{13/2} \rightarrow$	$^4\text{I}_{15/2}$	1540	DC
$\text{Tm}^{3+}$	$^3\text{H}_6$	$^1\text{G}_4 \rightarrow$	$^3\text{H}_6$	475	UC e DC
			$^3\text{F}_4$	650	UC e DC
		$^3\text{H}_4 \rightarrow$	$^3\text{H}_6$	800	UC e DC
$\text{Yb}^{3+}$	$^2\text{F}_{7/2}$	$^2\text{F}_{5/2} \rightarrow$	$^2\text{F}_{7/2}$	980	UC, DC e DS

Os iões  $\text{Ln}^{3+}$  são caracterizados por terem as camadas eletrónicas 4f semipreenchidas, sendo que esta orbital está blindada pelas camadas 5s<sup>2</sup> e 5p<sup>6</sup> completamente preenchidas. As transições óticas de absorção 4f<sup>N</sup> – 4f<sup>N</sup>, onde N indica o número de eletrões, são proibidas pelas regras de seleção de *Laporte*. Como tal, de modo a aumentar a respetiva intensidade de luminescência pretendida nas diversas aplicações tecnológicas, como, por exemplo no caso das camadas luminescentes, os iões  $\text{Ln}^{3+}$  formam complexos com os grupos orgânicos que aumentam a secção eficaz de absorção da radiação e, por processos de transferência de energia, transferem-na para os iões  $\text{Ln}^{3+}$  [19] [20]. No entanto, os complexos baseados em iões lantanídeos apresentam certas desvantagens para a aplicação tecnológica tais como; fraca estabilidade térmica e propriedades mecânicas; e degradação por incidência de radiação UV [19]. De modo a ultrapassar esses obstáculos, os complexos  $\text{Ln}^{3+}$  são inseridos em matrizes poliméricas,



cristais líquidos ou híbridos orgânicos-inorgânicos, através da técnica de sol-gel. Inserindo os complexos nestas matrizes, melhoram-se as propriedades térmicas necessárias para suportar as diferenças de temperatura que se requerem numa célula solar; as propriedades mecânicas, tornando o filme mais maleável e fácil de depositar; e a resistência do filme à degradação sob incidência de radiação UV [19].

A tabela 2.2 lista alguns materiais luminescentes, com diferentes centros ativos, entre os quais QDs, corantes orgânicos e complexos de íons lantanídeos, depositados sobre células PV baseadas em Si cristalino e utilizados para processos DS em que foi possível atingir melhorias de vários parâmetros tais como eficiência quântica externa (EQE), corrente elétrica gerada e eficiência de conversão. Na tabela 2.2, também se listam os comprimentos de onda de absorção ( $\lambda_{abs}$ ) e de emissão dos centros emissores ( $\lambda_{ems}$ ).

Tabela 2.2 – Materiais luminescentes usados em camadas luminescentes depositadas em células PV baseadas em Si cristalino e valores EQE, corrente elétrica gerada e eficiência de conversão.

Matriz	Centro emissor	$\lambda_{abs}$ (nm)	$\lambda_{ems}$ (nm)	Figura de mérito	
PMMA	Violeta 570	350-413	400-420	Aumento relativo de 18,6 % em eficiência de conversão	[18]
PMMA	CdSe/ZnS (QDs)	465	500	Aumento relativo de EQE entre 23-28 % na gama 300-365 nm	[21]
-	YVO <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup> (NPs)	260-360	617	Aumento relativo de 2,1 % em densidade de corrente elétrica	[22]
SiO <sub>2</sub>	CdS (QDs)	250-400	400-600	Aumento relativo de 4 % em densidade de corrente elétrica	[23]
-	Ba <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> :Eu <sup>2+</sup> /Ag NPs/SiO <sub>2</sub>	300-450	450-600	Aumento relativo de 2,1 % em densidade de corrente elétrica e 3,75 % em eficiência de conversão	[24]
PVP	Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S:Eu <sup>3+</sup>	230-430, 450-470	617, 625, 705	Aumento relativo de 23,3 % em densidade de corrente elétrica	[25]
PVA	Complexos de Eu <sup>3+</sup>	250-400	594, 616, 651	Aumento relativo de 2 % em densidade de corrente elétrica e de 2 % em eficiência de conversão	[26]
-	YAG:Ce <sup>3+</sup>	250, 340, 460	560	Aumento relativo de 0,92 % em corrente elétrica total e 1 % em eficiência de conversão	[27]
EVA	Eu(TTA) <sub>3</sub> (TPPO) <sub>2</sub>	300-400	580, 595, 616	Aumento relativo de 1,53 % em densidade de corrente elétrica e 2,4 % em eficiência de conversão	[28]

A tabela mostra o potencial das camadas luminescentes com os potenciais contributos para a melhoria do desempenho fotovoltaico. Este será o principal aspeto desta dissertação.

## **Fundamentos.**

### **2.1 Fotoluminescência.**

Luminescência é a emissão de radiação de um material, após absorção de energia. Dependendo da natureza da fonte de excitação, a luminescência pode ser dividida em várias categorias. No caso deste trabalho, a fonte de excitação são fotões e, como tal, é definida como fotoluminescência. Este tipo de luminescência pode ser dividido em três grupos, fluorescência, fosforescência e emissão de Raman, sendo o primeiro o mais relevante para este trabalho [16].

Num processo de luminescência, a desexcitação do estado excitado deve-se a uma combinação de processos radiativos e não radiativos. Os processos radiativos dão origem à emissão de fotões e aqueles que não são radiativos incluem, por exemplo, a relaxação vibracional, a conversão interna de energia ou o cruzamento intersistema, figura 2.2. O tempo de decaimento total de um estado excitado ( $\tau$ ) é dado por:

$$\tau = \frac{1}{Kr + Knr} \quad (2.1)$$

em que  $Kr$  é a taxa de decaimento radiativo e  $Knr$  é a taxa de decaimento não radiativo [16].

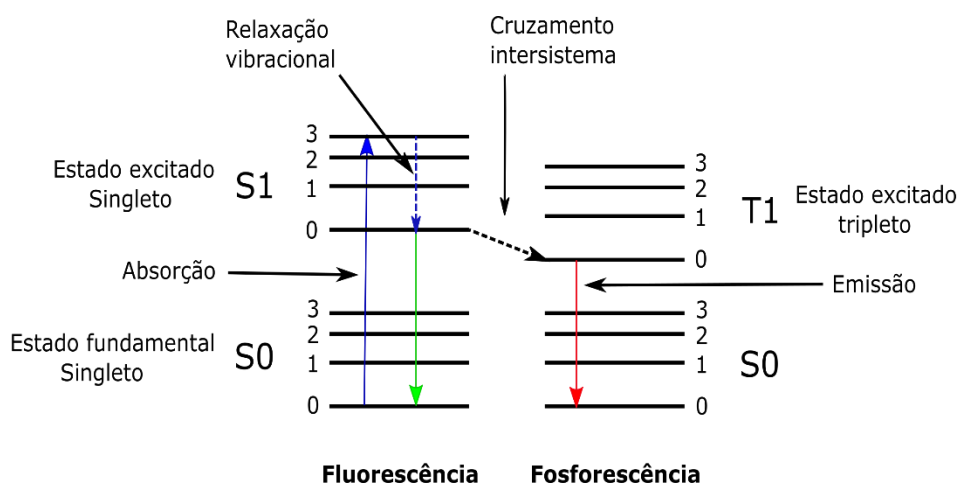


Figura 2.2 – Diagrama de energia ilustrando diferentes tipos de transições. Proposto pela primeira vez pelo físico polaco Alexander Jablonski, em 1933. Adaptado de [29].

Os materiais luminescentes utilizados neste trabalho são complexos de íons lantanídeos ( $\text{Ln}^{3+}$ ) e, tal como referido anteriormente, as transições óticas associadas são intra-4f e são proibidas, pois, ocorrem entre estados com a mesma paridade, o que por sua vez implica que existe uma secção eficaz de absorção ( $\sigma_{\text{ABS}}$ ) baixa, tipicamente  $\sigma_{\text{ABS}} < 4 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ . De modo a aumentar a secção eficaz de absorção, é necessário incorporar os íons  $\text{Ln}^{3+}$  com grupos orgânicos, formando complexos. Esta incorporação pode aumentar a secção eficaz de absorção em  $10^4$ - $10^5$  vezes [19].

Com esta incorporação, os ligantes orgânicos absorvem e transferem a energia para os estados excitados dos íons lantanídeos. Neste trabalho os íons lantanídeos estão coordenados ao ligando orgânico 2-tenoiltrifluoroacetato (TTA). Na figura 2.3 **a)** está ilustrada a estrutura química do complexo formado, para o caso exemplificativo do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . A figura 2.3 **b)** mostra o diagrama ilustrativo de transferência de energia entre o ligando TTA para o íon  $\text{Eu}^{3+}$  [28] [30].

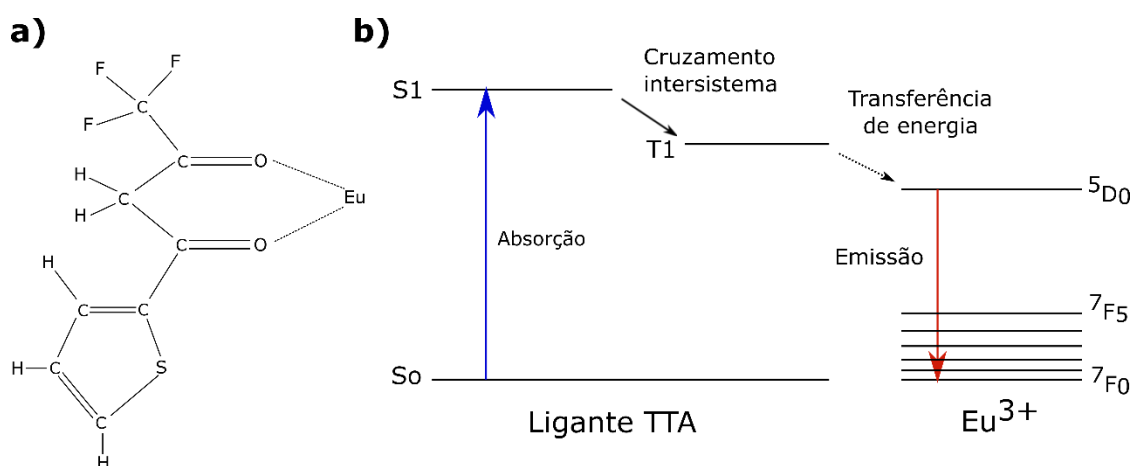


Figura 2.3 – **a)** Estrutura molecular do complexo baseado em  $\text{Eu}^{3+}$ . Adaptado de [28]. **b)** Diagrama ilustrativo de transferência de energia entre os estados excitados do TTA e o íon  $\text{Eu}^{3+}$ , em que  $S_0$  (singleto fundamental),  $S_1$  (singleto excitado) e  $T_1$  (triplete excitado). Adaptado de [28].

## 2.2 Mecanismo de funcionamento e perdas óticas.

Uma camada luminescente (CL) pode ser representada por um substrato dopado com íons emissores, localizando-se por cima ou por baixo da célula solar, dependendo do tipo de processo de emissão subjacente, isto é, respetivamente, DC/DS ou UC. O esquema do princípio de funcionamento de uma CL para os processos DC/DS com os mecanismos de interação ótica da radiação solar incidente com a CL é ilustrado na figura 2.4 [31].

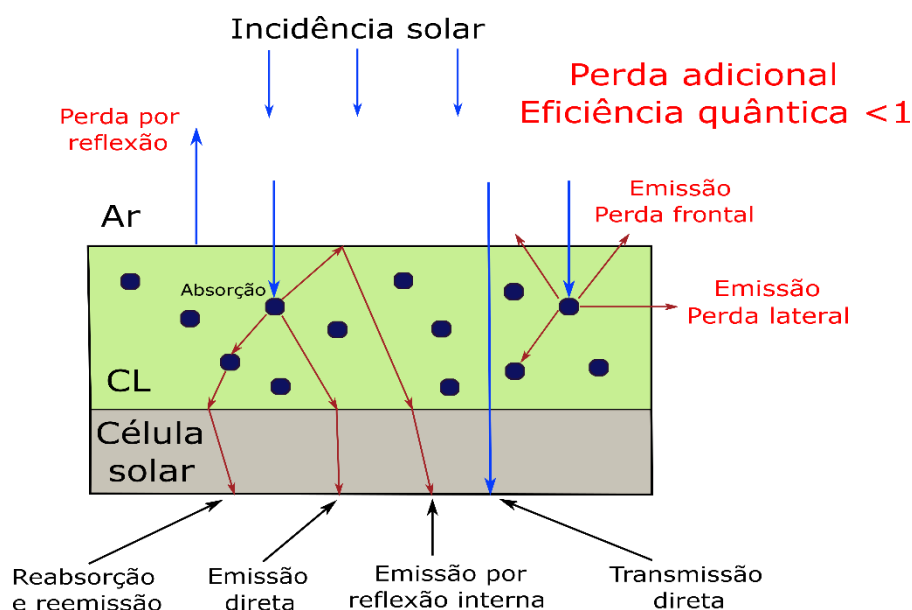


Figura 2.4 – Esquema do princípio de funcionamento de uma CL para DC/DS, com ilustração dos respectivos processos de luminescência e perdas associadas. Adaptado de [31].

A camada DC/DS representada na figura 2.4 fica depositada sobre a célula solar e, desse modo, permite a absorção da radiação de interesse (UV) e respetiva emissão de radiação visível, devido à fotoluminescência do material.

A radiação solar incidente na CL pode: i) ser transmitida diretamente até a célula PV sem interagir com os centros emissores; ii) ser refletida na interface ar-CL ou dentro da CL; e iii) ser absorvida pelos centros emissores. No caso deste trabalho os centros emissores são os complexos de iões lantanídeos  $\text{Ln}^{3+}$ , incorporados na matriz polimérica PMMA.

No que diz respeito à componente de radiação solar absorvida pelos centros emissores, os ligantes orgânicos absorvem a radiação e transferem energia para os estados excitados dos iões  $\text{Ln}^{3+}$  [16].

Após a absorção de energia, a emissão dos fotões pode ser aproveitada pela célula PV se: i) os fotões incidirem diretamente sobre a célula PV; ii) atingirem a célula PV através de reflexão interna total dentro da CL; e iii) os fotões serem reabsorvidos pelos centros emissores e reemitidos na direção da célula solar (na situação em que parte da gama de absorção do centro emissor está coincidente com a gama de emissão do mesmo). No entanto, o processo de emissão de fotões pelos centros emissores não é direcionado, sendo que parte da emissão não é aproveitada pela célula PV, nas situações em que: i) existem perdas por emissão lateral; e ii) perdas por emissão frontal. Figura 2.4 [21] [31].

Outro mecanismo de perdas considerado é a reflexão da radiação incidente, tanto dentro da CL como na interface ar-CL. Estes fenómenos óticos ocorrem devido as

diferenças de índice de refração entre os dois meios e devido a interação da radiação com o tamanho das partículas do material, ocorrendo dispersão e espalhamento. Do ponto de vista prático valores altos de reflexão da radiação incidente numa CL significa que menos radiação solar é absorvida pelos centros emissores tal como transmitida diretamente para a célula PV [31] [32].

Por fim, outro mecanismo de perdas numa camada luminescente de processo DS é devido às transições não radiativas, isto é, após absorção de radiação incidente com determinada energia pelos centros emissores, e antes de estes emitirem, existem processos tais como relaxação vibracional, conversão interna de energia e cruzamento intersistema, responsáveis pela perda de parte da energia inicialmente absorvida. Deste modo,  $\lambda_{abs} < \lambda_{ems}$  [16] [21].

## **2.3 Quantificação do desempenho.**

### **2.3.1 Eficiência Quântica Externa (EQE).**

Uma forma de quantificar a eficiência de conversão de uma célula solar é através da eficiência quântica externa (EQE). Este parâmetro mede a fração de portadores de carga (elétrões, sem recombinação) gerados na célula solar pelos fótons incidentes de determinada energia.

$$EQE = \frac{\# \text{ eletrões gerados}}{\# \text{ fótons incidentes}} \quad (2.2)$$

em que o numerador corresponde ao número de eletrões gerados na célula solar e o denominador ao número de fótons incidentes [33].

Do ponto de vista prático, se todos os fótons incidentes com um determinado comprimento de onda fossem absorvidos e convertidos em portadores de carga, gerando corrente elétrica, significa que o EQE para esse comprimento de onda é 1. Por outro lado, no caso das junções p-n dos semicondutores, todos os fótons com energia inferior à energia de hiato equivalem a um valor de EQE de 0 [33].

### 2.3.2 Reflectância - Fator de Haze ( $H_F$ ).

Em geral, a interação de radiação incidente com um dado material pode ser resumida em 3 tipos de interações fundamentais, figura 2.5.

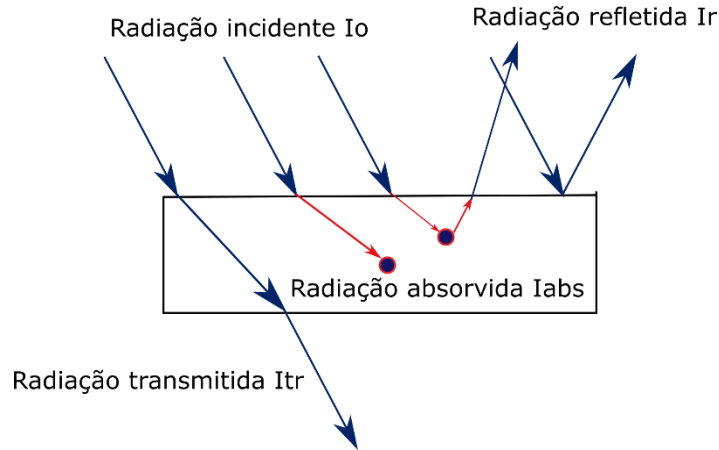


Figura 2.5 – Esquema ilustrando a interação da radiação incidente com um determinado material. Adaptado de [34].

Quando a radiação incidente ( $I_0$ ) interage com um determinado material ocorre atenuação da respectiva intensidade  $I_0$ , sendo que a radiação transmitida ( $I_{tr}$ ) é menor do que a radiação incidente, em que  $I_{tr} < I_0$ . Os processos que contribuem para esta atenuação é a absorção dentro do material ( $I_{abs}$ ) e a reflexão ( $I_r$ ), à superfície e internamente [34] [36].

Estes processos podem se relacionar através de,

$$I_0 = I_{tr} + I_r + I_{abs} \quad (2.3)$$

Por fim, é possível quantificar as respectivas intensidades através das seguintes relações,

$$R = \frac{I_r}{I_0}; T = \frac{I_{tr}}{I_0}; e A = \log\left(\frac{1}{T}\right) \quad (2.4)$$

em que  $R$  é a reflectância,  $T$  transmitância e  $A$  absorvância.

Relativamente à radiação refletida, existem duas componentes distintas: reflectância especular e reflectância difusa. A primeira verifica-se quando a radiação é refletida segundo o mesmo ângulo da radiação incidente e a segunda quando a luz é refletida em várias direções, figura 2.6.

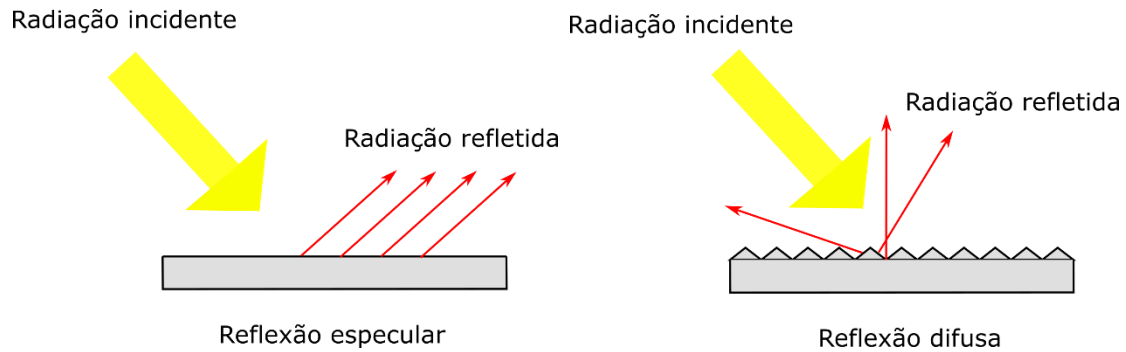


Figura 2.6 – Esquema representativo da reflexão difusa e especular. Adaptado de [36].

Os tipos de reflexão apresentados dependem dos valores dos índices de refração da superfície do material e do tamanho das partículas que o constituem. Adicionalmente, devido à heterogeneidade dentro do material, isto é, o tamanho e a disposição molecular e atômica e a densidade, ocorre dispersão, espalhamento e múltiplas reflexões, contribuindo deste modo para a componente da reflectância difusa, figura 2.7 [32] [37].

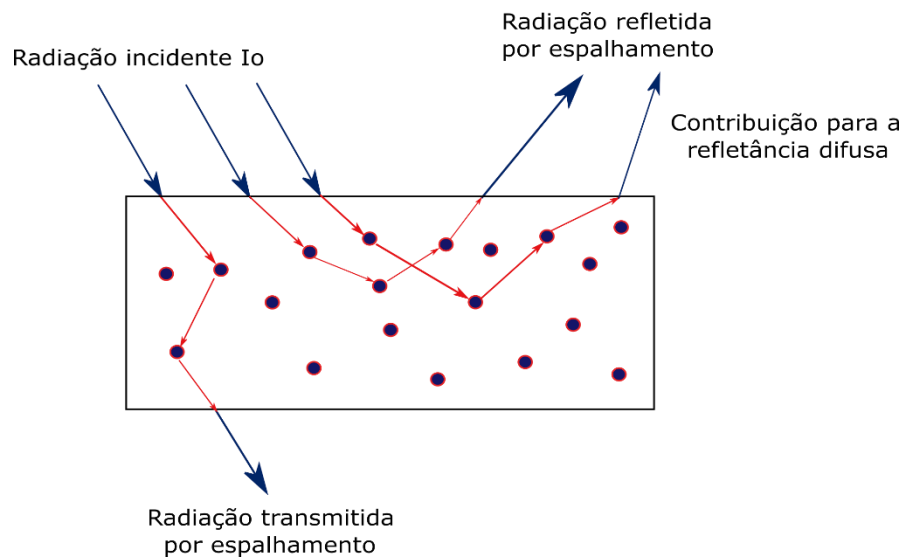


Figura 2.7 – Esquema representativo da componente da reflectância difusa, devido ao espalhamento e dispersão dentro do material.

A intensidade refletida total ( $I_r$ ) é dada pela soma das duas componentes de reflexão (difusa e especular),

$$I_r = I_d + I_e \quad (2.5)$$

em que  $I_d$  é a intensidade de reflectância difusa e  $I_e$  a intensidade de reflectância especular.

Por fim, a reflectância difusa é  $R_d = \frac{I_d}{I_0}$  e a reflectância total  $R_t = \frac{I_r}{I_0}$ .

De modo a quantificar a dispersão da radiação num filme, é possível estabelecer a seguinte relação:

$$H_F = \frac{R_d}{R_t} = \frac{I_d}{I_r} \quad (2.6)$$

em que  $H_F$  é o fator de Haze [36] [38].

Quanto maior o  $H_F$  maior a componente de reflexão difusa (considerando  $R$  especular constante), o que significa, por sua vez, que existe um caminho ótico maior, tal como ilustrado na figura 2.7, aumentando assim a probabilidade de absorção da radiação incidente.



### 3. Procedimento e resultados experimentais

Neste capítulo, serão analisados os resultados da deposição de filmes finos baseados em complexos de íons lantanídeos ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ ) em células fotovoltaicas de Si monocristalino. Todos os materiais preparados no âmbito desta dissertação foram preparados no laboratório Associado CICECO – Instituto de Materiais de Aveiro, em colaboração com a Mestre Marita Cardoso, aluna de PhD do departamento de Física, da Universidade de Aveiro e a Mestre Ana Rita Frias, aluna de PhD do departamento de Física e do instituto de Telecomunicações da Universidade de Aveiro.

#### 3.1 Processamento (síntese e deposição)

Os complexos dos íons lantanídeos ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ ) foram inseridos na matriz polimérica de *PMMA*. A matriz de *PMMA* foi sintetizada utilizando 10 g de metil metacrilato com 0,06 g de peróxido de benzoílo num frasco de vidro. A mistura foi aquecida a 80-90 °C durante 30 minutos e posteriormente colocada numa estufa a 40 °C para completar a polimerização. O objetivo do encapsulamento dos respetivos complexos de íons  $\text{Ln}^{3+}$  na matriz hospedeira é o processamento de filmes com espessura controlada e conceder aos mesmos as propriedades mecânicas necessárias para a sua deposição sobre uma célula PV. Acresce que a incorporação dos complexos em *PMMA* permite melhorar a estabilidade destes à degradação tipicamente induzida pela radiação UV e melhorar as suas propriedades térmicas.

Antes de efetuar a deposição dos filmes finos, foi retirada a camada etileno-vinil-acetato (EVA) das células PV, afim de facilitar a adesão da camada de *PMMA*.

Foram depositados 8 filmes finos, sendo 2 filmes de cada complexo, tabela 3.1.

As células PV utilizadas são baseadas em Si monocristalino, modelo *KXOB22 – 01X8L*, da *IXYS*, possuindo dimensões de  $7 \times 22 \text{ mm}^2$ , tendo uma área de  $154 \text{ mm}^2$  [39]. De referir que, células provenientes de lotes diferentes, apresentam características óticas/elétricas diferentes, tal como se observará no capítulo de análise dos resultados experimentais. Tal diferença deve-se ao tratamento da superfície das células que, de acordo com o fabricante, varia entre lotes destas células em específico.

Tabela 3.1 – Listagem das camadas de complexos  $\text{Ln}^{3+}$  incorporados em *PMMA* depositados sobre as células PV. Os valores de espessura de cada camada de filme são, também, indicados.

Célula PV	<i>PMMA</i> - $\text{Ln}^{3+}$	Espessura ( $\mu\text{m}$ )
1	$\text{Eu}^{3+}$	$1,7 \pm 0,1$
2	$\text{Eu}^{3+}$	$1,0 \pm 0,1$
3	$\text{Tb}^{3+}$	$3,0 \pm 0,2$
4	$\text{Tb}^{3+}$	$1,6 \pm 0,1$
5	$\text{Nd}^{3+}$	$1,6 \pm 0,1$
6	$\text{Nd}^{3+}$	$3,6 \pm 0,1$
7	$\text{Yb}^{3+}$	$1,8 \pm 0,2$
8	$\text{Yb}^{3+}$	$1,6 \pm 0,1$

Nas figuras 3.1, 3.2 e 3.3 é possível, respectivamente, visualizar uma célula PV sem filme e duas células PV revestidas com um filme de *PMMA*- $\text{Eu}^{3+}$  e *PMMA*- $\text{Tb}^{3+}$ .

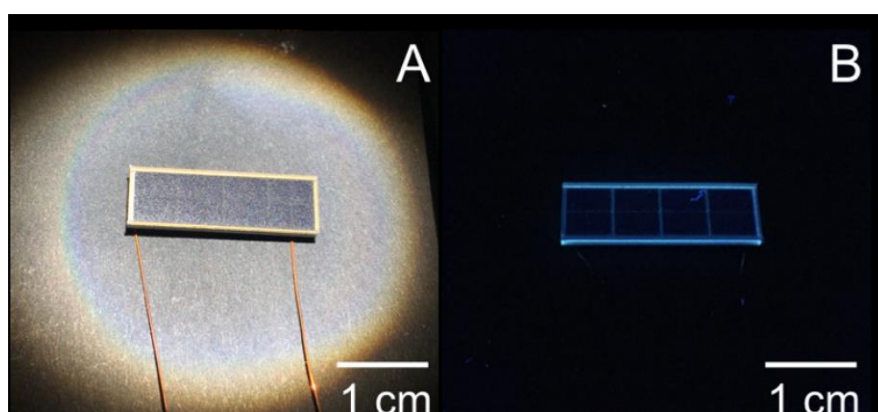


Figura 3.1 – Célula PV sob incidência de a) AM 1.5G e b) UV (365 nm).

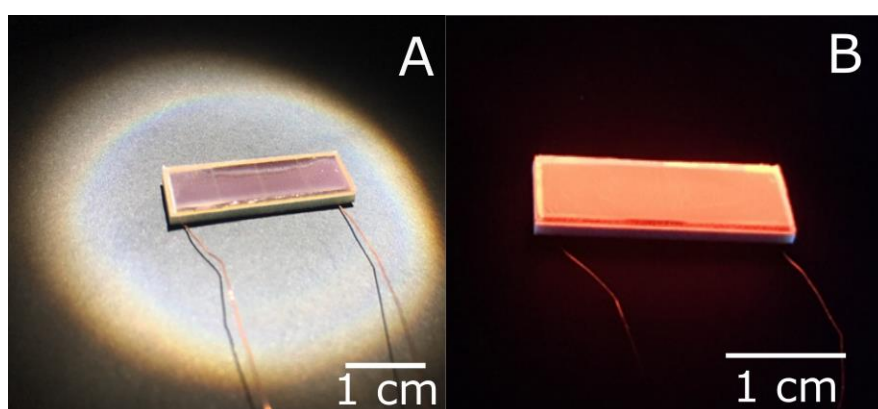


Figura 3.2 – Célula PV revestida com *PMMA*- $\text{Eu}^{3+}$  sob incidência de a) AM 1.5G e b) UV (365 nm).

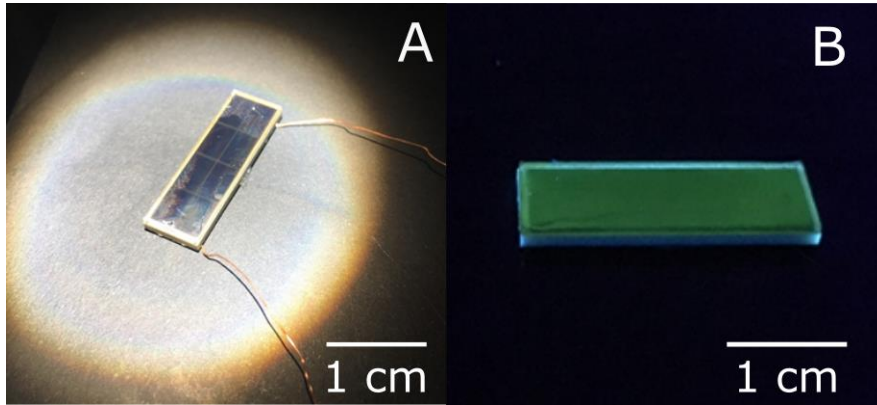


Figura 3.3 – Célula PV revestida com  $PMMA-Tb^{3+}$  sob incidência de a) AM 1.5G e b) UV (365 nm).

### 3.2 Detalhes experimentais.

#### 3.2.1 Caracterização ótica.

##### Espetroscopia de absorção e reflectância.

A espectroscopia de absorção foi realizada na gama de comprimentos de onda UV-visível, entre 300 – 800 nm. O objetivo da realização destas medidas foi determinar a gama de absorção dos complexos de iões  $Ln^{3+}$  em função do comprimento de onda de radiação incidente. Utilizou-se um espectrómetro de duplo-feixe *Lambda 950* da *Perkin-Elmer*.

Através deste procedimento experimental é possível determinar a absorvância (A) em função do comprimento de onda, e, por sua vez, o coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) dos compostos  $PMMA-Ln^{3+}$  em função do comprimento de onda da radiação incidente, através de:

$$\alpha = \frac{1}{l} \times \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3.1)$$

onde  $l$  é a espessura da amostra e T transmitância, sendo  $T = 10^{-A}$ .

As medidas de espectroscopia de reflectância foram realizadas com o intuito de medir a reflectância total e difusa das células PV baseadas em Si sem e com a camada de filme fino depositada. Com estes dados, é possível quantificar a eficiência de dispersão de radiação num filme, através do  $H_F$ .

Utilizou-se um espectrómetro *Lambda 950* da *Perkin Elmer* na gama de comprimentos de onda entre 300 e 800 nm.

## Espetroscopia de fotoluminescência.

Os espectros de fotoluminescência foram obtidos à temperatura ambiente ( $T=300K$ ), usando o fluorímetro *Fluorolog-3*, com um monocromador *Triax 320*, da *Horiba Scientific*. Como detetor utilizou-se o fotomultiplicador *R928* da *Hamamatsu*. O objetivo da utilização desta medida experimental consistiu em estudar a gama de emissão e de excitação dos materiais preparados, com vista à seleção das camadas mais adequadas à resposta ótica das células PV.

## Eficiência quântica externa (EQE).

A eficiência quântica externa (EQE) foi quantificada através da corrente elétrica gerada pelas células PV, aquando a incidência de luz AM 1,5 de um simulador solar, modelo 10500 da *Abet Technologies*, na gama de comprimentos de onda de incidência de 300 até 800 nm.

A primeira parte desta caracterização, consistiu em determinar a potência proveniente do simulador solar acoplado a um monocromador *Triax 180*, da *Horiba*. Utilizou-se o detetor (fotodíodo de referência de Si) *FDS010* da Thorlabs [40] na gama de comprimentos de onda de 300-350 nm e o fotodíodo de Si *FDS1010* da Thorlabs [41] na gama dos 350-800 nm. Foram, ainda, usados um amperímetro *B1500A* e uma fonte de tensão *Delta Elektronika*.

Nestas medidas, foi registada a diferença de potencial (V) gerada em função do comprimento de onda da radiação incidente. Através do valor de V, e sabendo a responsividade ( $\mathcal{R}$ ) e a resistência elétrica de carga ( $R_L$ ), foi possível calcular a potência incidente no fotodíodo:

$$P_{\text{incfd}} = \frac{V}{R_L \times \mathcal{R}} \quad (3.2)$$

Após a determinação de  $P_{\text{incfd}}$  em função do comprimento de onda da radiação incidente, e, sabendo a área iluminada no fotodíodo ( $A_{\text{fd}}$ ) e nas células PV de ( $A_{\text{PV}}$ ) foi possível determinar a potência incidente  $P_{\text{incPV}}$  nas células PV, através de:

$$P_{\text{incPV}} = \frac{A_{\text{PV}} \times P_{\text{incfd}}}{A_{\text{fd}}} \quad (3.3)$$

Por fim, é possível determinar a corrente elétrica (I) gerada na célula e, consequentemente, o valor de EQE, através de:

$$EQE = \frac{I \times h \times c}{q \times \lambda \times P_{incPV}} \quad (3.4)$$

em que  $q$  é a carga do elétron (C),  $h$  é a constante de Planck (J.s),  $c$  a velocidade da luz (m/s) e  $\lambda$  o comprimento de onda (m).

### 3.2.2 Caracterização elétrica.

#### Medidas V-I.

Através da medição das curvas V-I das células PV, estimou-se a potência em função de V (curva P-V), bem como a sua potência máxima ( $P_{m\acute{a}x}$ ) de funcionamento. Para se realizar estas medições, utilizou-se um multímetro *B1500A*, da *Keysight Technologies*.

### 3.3 Resultados e discussão.

#### 3.3.1 Espectroscopia de absorção.

A figura 3.4 ilustra os espectros de absorção de radiação incidente dos compostos *PMMA*-Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>.

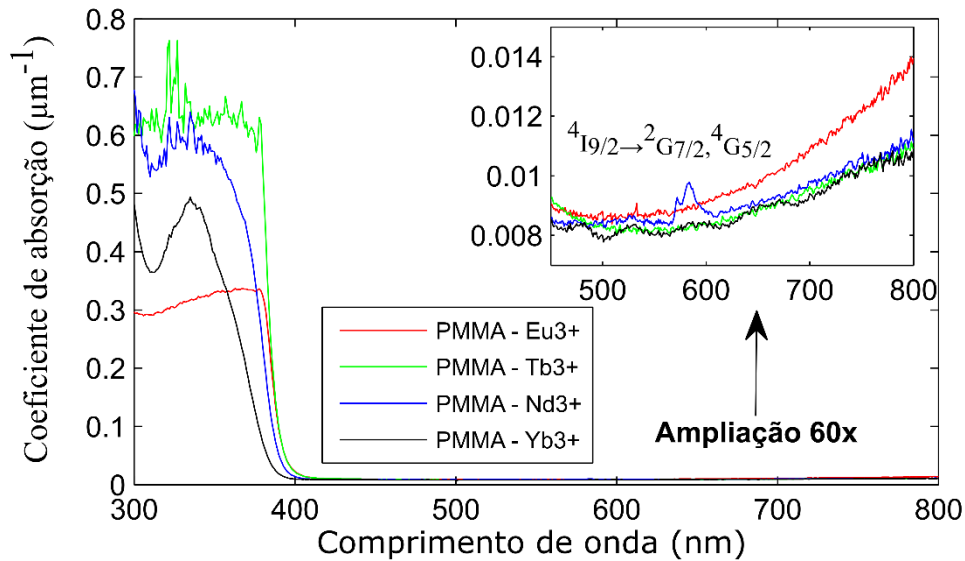


Figura 3.4 – Espectros de absorção dos compostos *PMMA*-Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>.

Todos os compostos em análise apresentam uma zona de absorção máxima na gama de comprimentos de onda entre 300 e 380 nm, atribuída aos estados excitados do ligante TTA, figura 3.5 [42].

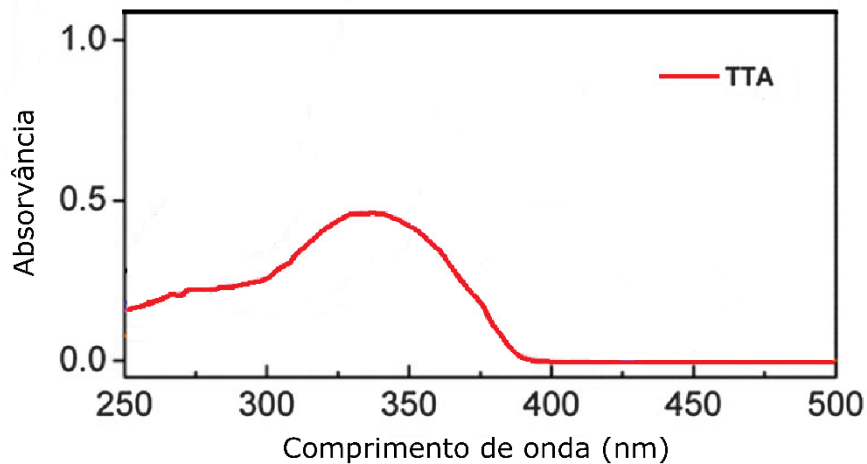


Figura 3.5 – Espectro de absorvância do ligante TTA. Adaptado de [42].

Como referido anteriormente, o propósito de utilizar lantanídeos  $\text{Ln}^{3+}$  como centros emissores nas camadas luminescentes deve-se ao facto de proporcionar uma melhoria de absorção de fótons nas células PV baseadas em Si cristalino nas suas zonas de menor absorção. Uma zona de especial interesse é a região designada por UV A e B, entre 280 e 400 nm, em que as células baseadas em Si tem uma baixa resposta (Ampere/Watt), figura 3.6 [16] [43].

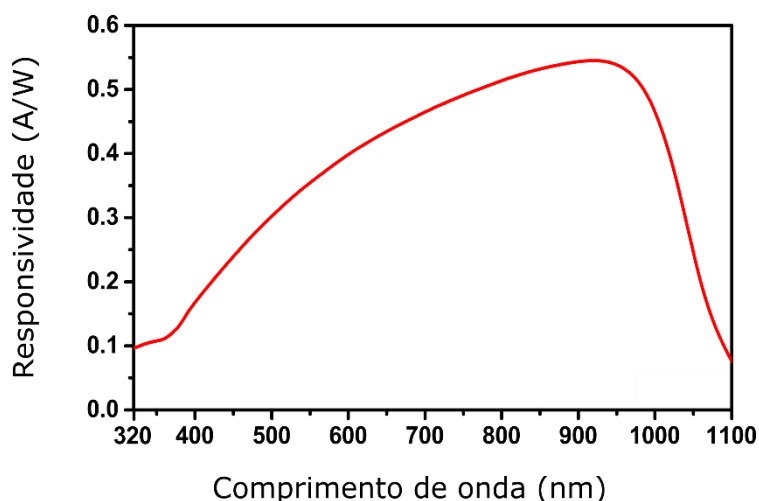


Figura 3.6 – Resposta espectral de um fotodíodo de Si, FD11A da Thorlabs. Retirado de [43].

### 3.3.2 Espectroscopia de fotoluminescência.

O espectro de emissão de  $PMMA-Eu^{3+}$  é formado por um conjunto de riscas estreitas que correspondem às transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-5}$ , figura 3.7.

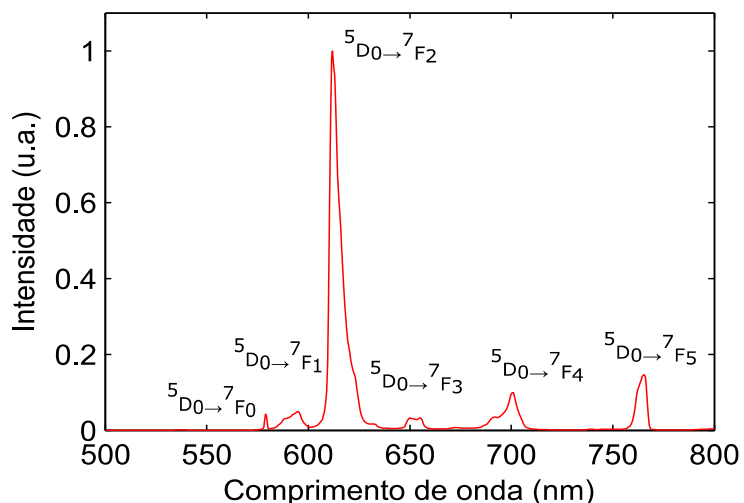


Figura 3.7 – Espectro de emissão de  $PMMA-Eu^{3+}$  excitado a 380 nm.

No espectro de emissão de  $PMMA-Tb^{3+}$ , identificaram-se as transições  $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6-3}$ , figura 3.8.

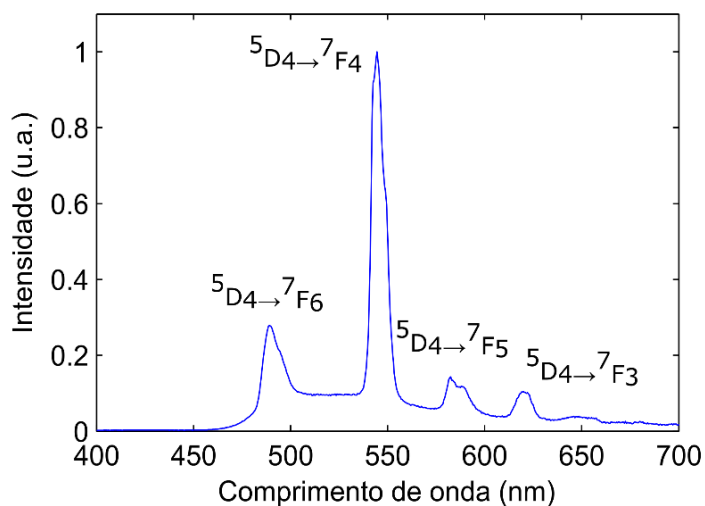


Figura 3.8 – Espectro de emissão de  $PMMA-Tb^{3+}$  excitado a 360 nm.

As medidas de fotoluminescência de  $PMMA-Nd^{3+}$  permitiram identificar 2 picos de emissão na região do IR (infravermelho), centradas em 1060 e 1335 nm, correspondendo, respectivamente, às transições  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  e  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ , figura 3.9.

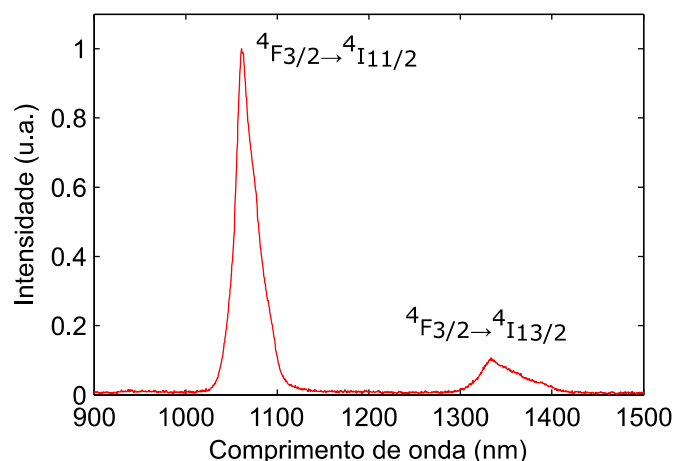


Figura 3.9 – Espectro de emissão de *PMMA-Nd*<sup>3+</sup> excitado a 380 nm.

Em relação ao espectro de emissão de *PMMA-Yb*<sup>3+</sup>, identificou-se um pico correspondente à transição  $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ , com um máximo em torno de 980 nm, figura 3.10.

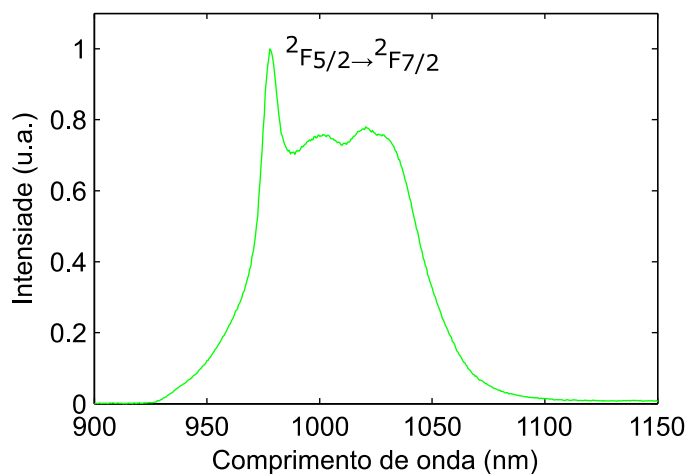


Figura 3.10 – Espectro de emissão de *PMMA-Yb*<sup>3+</sup> excitado a 380 nm.

Potencialmente, todos os compostos estudados apresentam-se como bons candidatos para proporcionar uma melhoria no desempenho das células PV, dado que tem uma gama de absorção coincidente com a região de menor absorção de Si, emitindo, por sua vez, na região de melhor absorção de Si, desde o visível ( $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ ) até ao IR ( $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ ), figura 3.11.



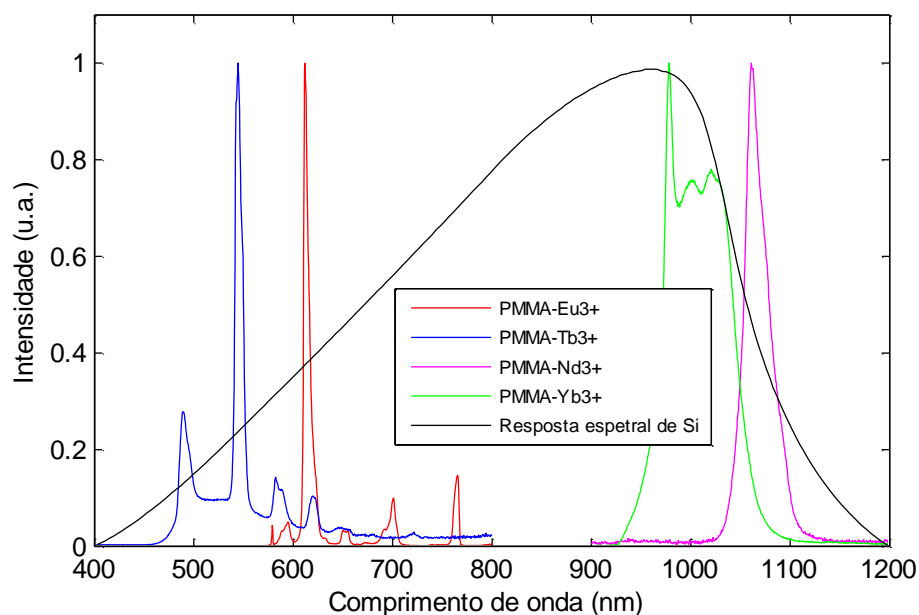


Figura 3.11 – Espectros de emissão de  $PMMA-Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ , e resposta espectral normalizada de um fotodíodo de Si.

### 3.3.3 Células PV

#### $PMMA-Eu^{3+}$

Na figura 3.12 estão ilustrados os espectros de espectroscopia de reflectância difusa e total das células PV1 e PV2, sem e com a camada de  $PMMA-Eu^{3+}$  depositada. A célula PV1- $PMMA-Eu^{3+}$  tem uma espessura de filme  $d \sim 1,7 \pm 0,1 \mu m$  e a célula PV2- $PMMA-Eu^{3+}$  tem  $d \sim 1,0 \pm 0,1 \mu m$ .

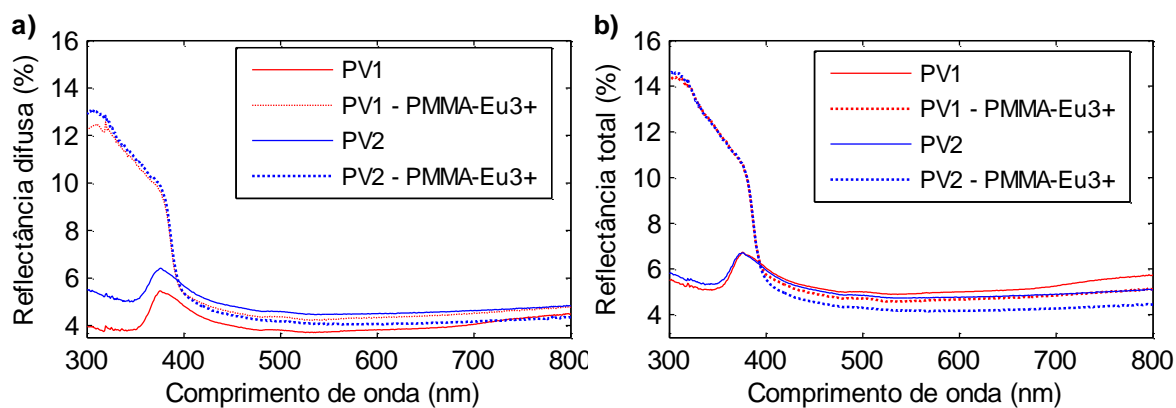


Figura 3.12 – Espectros das células PV1 e PV2 sem e com deposição de  $PMMA-Eu^{3+}$  de **a)** reflectância difusa e **b)** reflectância total.

No caso da célula PV1-*PMMA*-Eu<sup>3+</sup>, observa-se um aumento da reflectância difusa ao longo de todo o espectro, sendo o maior aumento na região entre 300 e 390 nm. Quanto à reflectância total, esta célula teve um aumento na região entre 300 e 390 nm, e diminuição na restante região espectral. A célula PV2-*PMMA*-Eu<sup>3+</sup> teve um aumento de reflectância difusa e total, apenas, na região entre 300 e 390 nm.

Na figura 3.13 estão ilustrados os valores de  $H_F$ , para as células PV1 e PV2, sem e com as camadas *PMMA*-Eu<sup>3+</sup> depositadas.

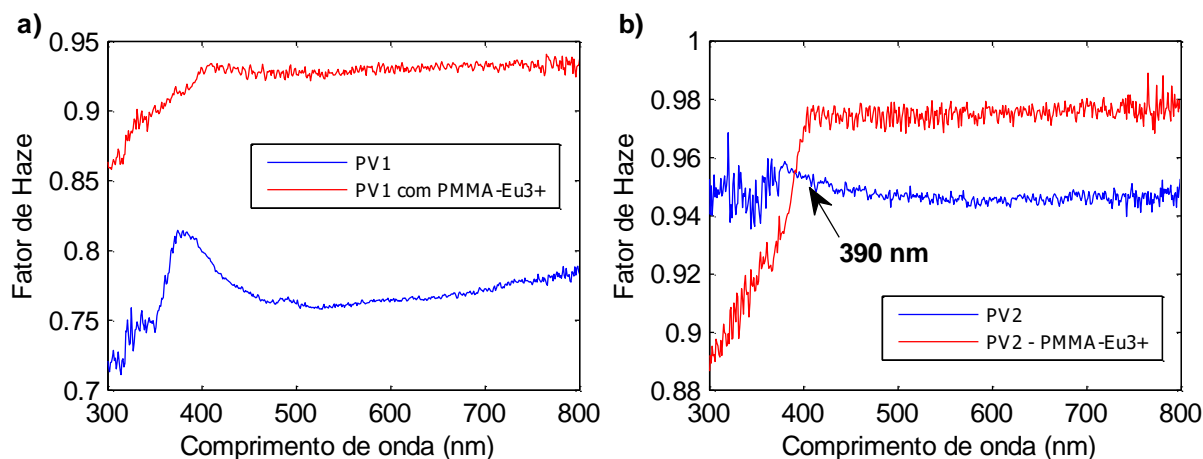


Figura 3.13 – Fator de Haze para as células **a)** PV1 e PV1-*PMMA*-Eu<sup>3+</sup> **b)** PV2 e PV2-*PMMA*-Eu<sup>3+</sup>.

A célula PV1-*PMMA*-Eu<sup>3+</sup> apresentou um aumento de  $H_F$  em todo o espectro. Quanto à célula PV2-*PMMA*-Eu<sup>3+</sup>, esta tem uma diminuição na região entre 300 e 390 nm, e um aumento na restante região espectral.

Na figura 3.14 está ilustrada a variação da corrente elétrica gerada nas células PV1 e PV2, sem e com deposição de *PMMA*-Eu<sup>3+</sup>.

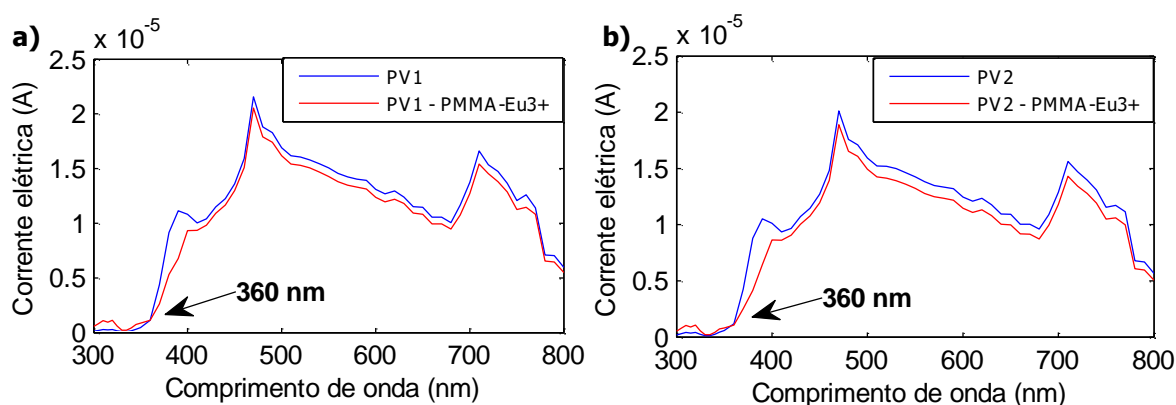


Figura 3.14 – Corrente elétrica gerada nas células **a)** PV1 e PV1-*PMMA*-Eu<sup>3+</sup> e **b)** PV2 e PV2-*PMMA*-Eu<sup>3+</sup>.

Por observação destes resultados, é possível verificar que houve um aumento de corrente elétrica na região entre 300 e 360 nm em ambas as células, correspondendo, por

sua vez, à zona de excitação de  $PMMA-Eu^{3+}$ , figura 3.4. No resto do espectro, houve diminuição de corrente elétrica. Integrando as curvas, foi possível obter as correntes elétricas totais ( $I_{total}$ ), e calcular a respetiva variação (em %). Na célula PV1 existe uma redução global de 7 % e na célula PV2 de 9 %.

Os resultados de EQE estão ilustrados na figura 3.15.

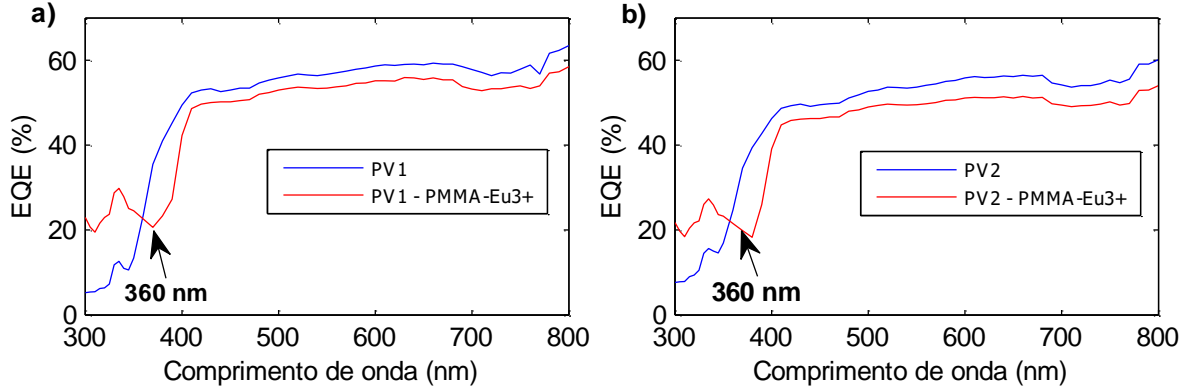


Figura 3.15 – EQE das células **a)** PV1 e PV1- $PMMA-Eu^{3+}$  **b)** PV2 e PV2- $PMMA-Eu^{3+}$ .

Segundo os cálculos realizados por integração das respetivas curvas de EQE, ilustradas na figura 3.15, constatou-se que a célula PV1 teve uma redução global de EQE de 5 % e a célula PV2 de 8 %. Porém, regista-se um aumento relativo na gama entre 300 e 360 nm de 137 % para a PV1 e de 72 % para a PV2, figura 3.16.

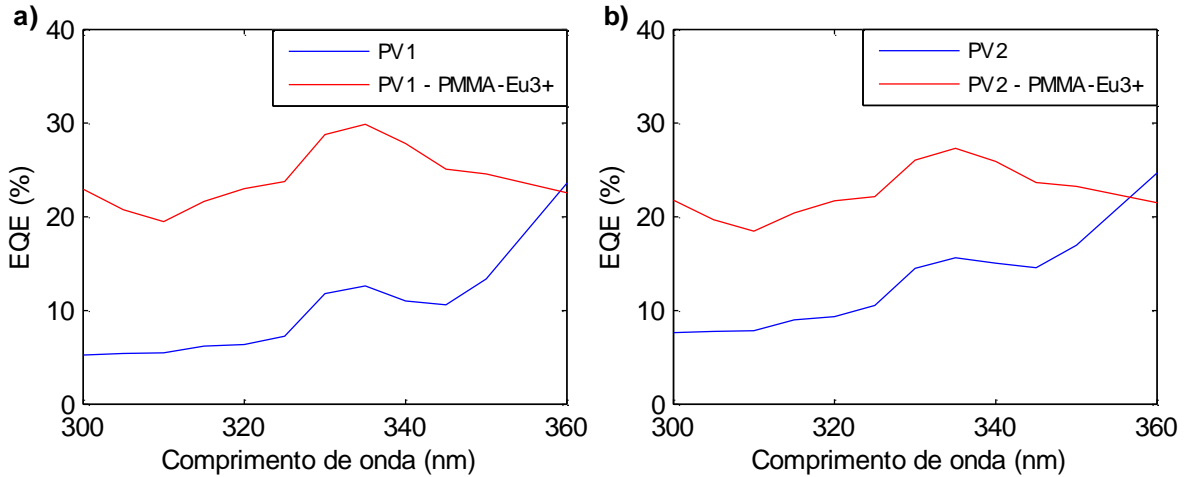


Figura 3.16 – Aumento de EQE na região entre 300 e 360 nm das células **a)** PV1 e PV1- $PMMA-Eu^{3+}$  e **b)** PV2 e PV2- $PMMA-Eu^{3+}$ .

Na figura 3.17 estão ilustrados os resultados das curvas de potência elétrica debitada - Voltagem (P-V) para as 2 células em análise, PV1 e PV2, sem e com os filmes finos de  $PMMA-Eu^{3+}$  depositados.

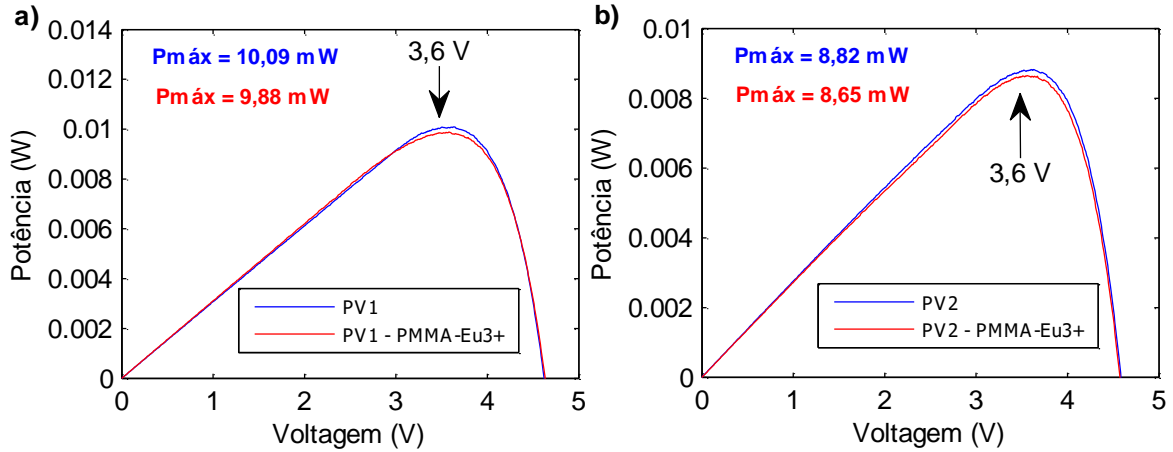


Figura 3.17 – Curvas P-V das células a) PV1 e PV1- $PMMA-Eu^{3+}$  b) PV2 e PV2- $PMMA-Eu^{3+}$ .

Em ambos os casos houve uma diminuição do valor de  $P_{máx}$ , diminuindo 2,1 % na célula PV1 e 1,9 % na célula PV2, para um valor de voltagem de 3,6 V.

Em suma, a deposição das camadas luminescentes de  $PMMA-Eu^{3+}$  nas 2 células PV revelou um aumento de corrente elétrica e consecutivamente de EQE na zona entre 300 e 360 nm, e uma diminuição no restante espectro. A célula PV1- $PMMA-Eu^{3+}$  com maior espessura  $d$  revelou um maior aumento de corrente elétrica na região entre 300 e 360 nm, em comparação com a célula PV2- $PMMA-Eu^{3+}$  com espessura inferior, no entanto, ambas as células revelaram uma redução global desse parâmetro. Em relação aos valores de  $H_F$ , a célula PV1 revelou um aumento em todo o espectro. Na célula PV2 existiu diminuição entre 300 e 390 nm, e um aumento na restante região espectral.

A tabela 3.2 resume os resultados obtidos para a deposição de  $PMMA-Eu^{3+}$  nas células PV designadas por PV1 e PV2.

Tabela 3.2 – Variação de corrente elétrica (I), EQE, potência máxima ( $P_{máx}$ ) sem e com a deposição dos filmes finos de  $PMMA-Eu^{3+}$  (com espessura  $d$ ), nas células PV1 e PV2.

	PV1- $PMMA-Eu^{3+}$ ( $d \sim 1,7 \pm 0,1 \mu m$ )	PV2- $PMMA-Eu^{3+}$ ( $d \sim 1,0 \pm 0,1 \mu m$ )
$I_{total}$ (%)	↓ 7	↓ 9
I (300-360 nm) (%)	↑ 138	↑ 75
EQE total (%)	↓ 5	↓ 8
EQE (300-360 nm) (%)	↑ 137	↑ 72
$P_{máx}$ (%)	↓ 2,1	↓ 1,9

## PMMA-Tb<sup>3+</sup>

Na figura 3.18 estão ilustrados os espectros de espectroscopia de reflectância difusa e total das células PV3 e PV4, sem e com a camada de filme fino de *PMMA-Tb<sup>3+</sup>* depositada. A célula PV3-*PMMA-Tb<sup>3+</sup>* tem uma espessura  $d \sim 3,0 \pm 0,2 \mu\text{m}$  e a célula PV4-*PMMA-Tb<sup>3+</sup>* tem  $d \sim 1,6 \pm 0,1 \mu\text{m}$ .

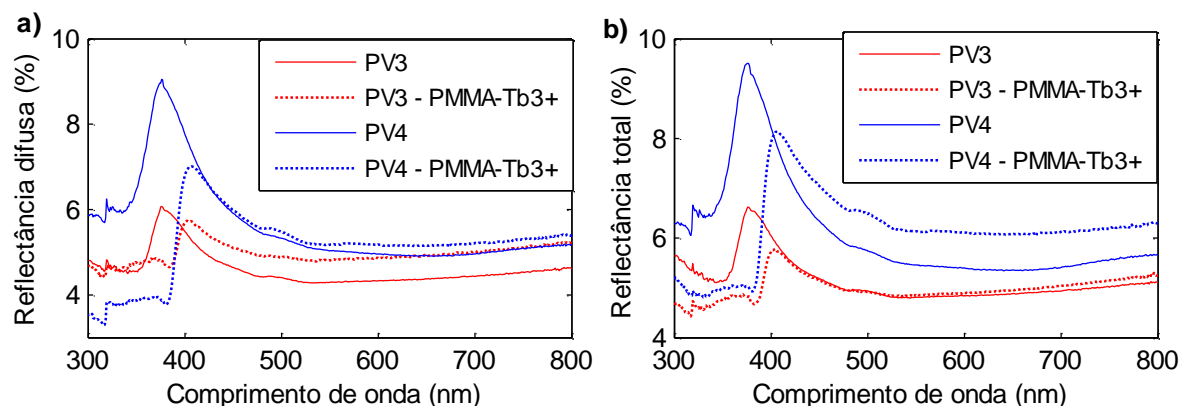


Figura 3.18 – Espectros das células PV3 e PV4 sem e com deposição de *PMMA-Tb<sup>3+</sup>* de **a)** reflectância difusa e **b)** reflectância total.

Na célula PV3-*PMMA-Tb<sup>3+</sup>* houve uma diminuição de reflectância difusa na região entre 360 e 400 nm e um aumento entre 400 e 800 nm. Quanto à reflectância total, esta célula teve uma diminuição entre 300 e 415 nm e um aumento entre 520 e 800 nm. Na célula PV4-*PMMA-Tb<sup>3+</sup>* existe uma diminuição de reflectância difusa entre 300 e 425 nm e um aumento no restante espectro. Em termos de reflectância total, houve uma diminuição entre 300 e 400 nm, e um aumento no restante espectro.

Na figura 3.19, os resultados relativos ao  $H_F$  das células PV3 e PV4, sem e com deposição de *PMMA-Tb<sup>3+</sup>*.

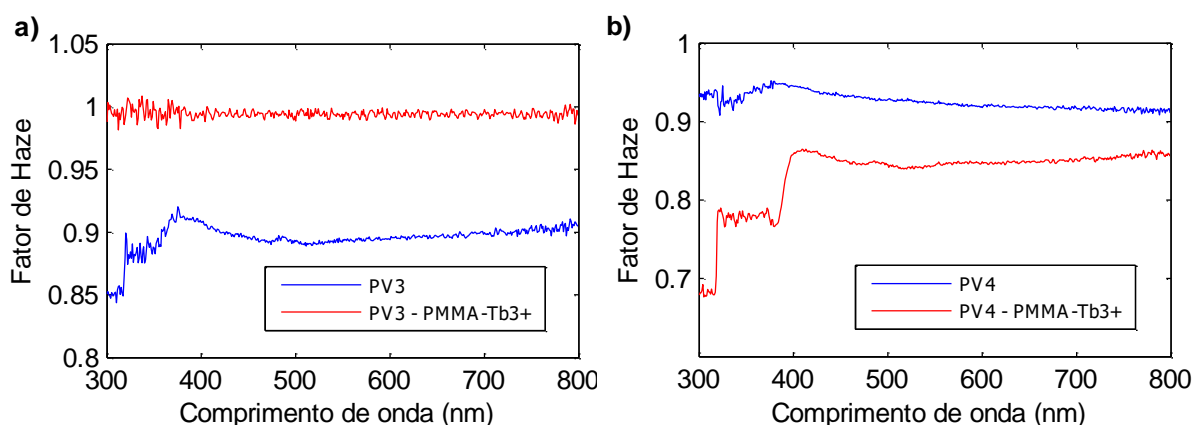


Figura 3.19 – Fator de Haze para as células **a)** PV3 e PV3-*PMMA-Tb<sup>3+</sup>* **b)** PV4 e PV4-*PMMA-Tb<sup>3+</sup>*.

A variação de  $H_F$  ilustrada na figura 3.19 a) mostra que os valores de  $H_F$  da célula PV3- $PMMA-Tb^{3+}$  com uma espessura  $d \sim 3,0 \pm 0,2 \mu m$  se mantém relativamente constantes ao longo de todo o espectro, correspondendo a um valor médio de  $H_F = 0,99$ , o que por sua vez significa que 99 % do total de radiação refletida equivale à componente difusa. Para a célula PV4- $PMMA-Tb^{3+}$ , ilustrada na figura 3.19 b) observa-se uma diminuição desse parâmetro ao longo de todo o espectro, tendo a maior redução ocorrido na região entre 300 e 400 nm. Esta região, por sua vez, caracteriza-se pela redução de radiação refletida difusa e total, figura 3.18, sendo que houve uma maior redução de reflectância difusa em comparação com a reflectância total.

Na figura 3.20 estão ilustrados os valores de corrente elétrica gerada nas células PV3 e PV4, sem e com os filmes finos de  $PMMA-Tb^{3+}$  depositados.

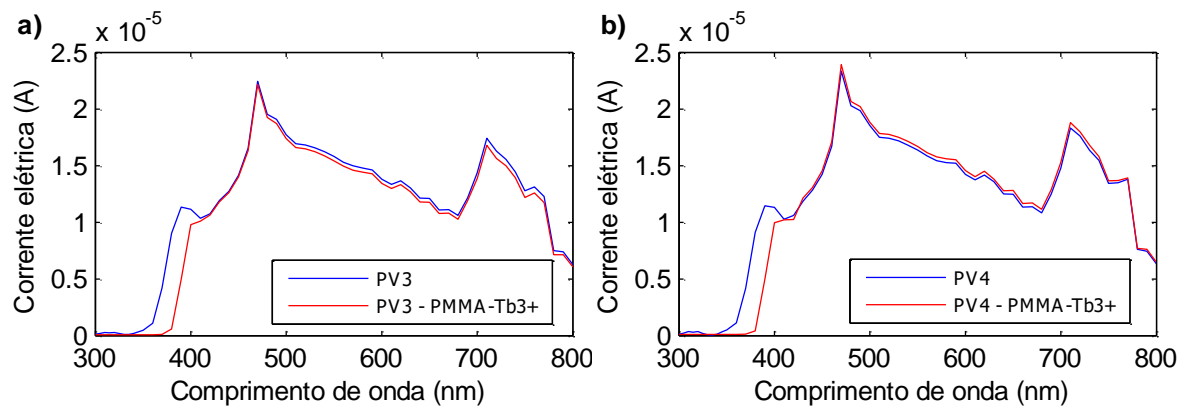


Figura 3.20 - Corrente elétrica gerada nas células **a)** PV3 e PV3- $PMMA-Tb^{3+}$  **b)** PV4 e PV4- $PMMA-Tb^{3+}$ .

Estes resultados mostram que houve uma diminuição de corrente elétrica na região entre 300 e 400 nm para ambas as células. Em termos de variação de corrente total, a célula PV3- $PMMA-Tb^{3+}$  teve uma redução global de  $I_{total}$  de 5 % e a célula PV4- $PMMA-Tb^{3+}$  reduziu em 2 %.

Na figura 3.21, estão ilustrados os resultados de EQE para as células PV3 e PV4, sem e com a deposição das camadas  $PMMA-Tb^{3+}$ .

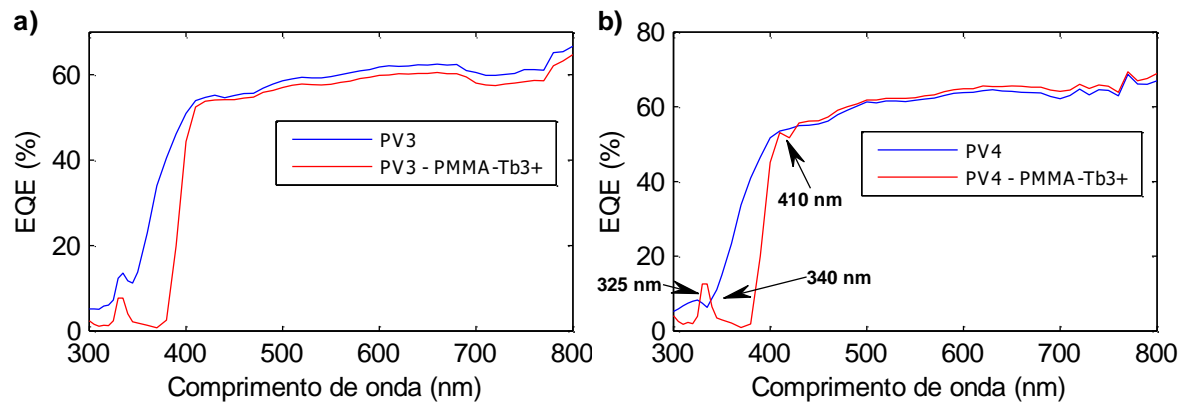


Figura 3.21 - EQE das células **a)** PV3 e PV3- $PMMA-Tb^{3+}$  **b)** PV4 e PV4- $PMMA-Tb^{3+}$ .

Como é possível visualizar na figura 3.21 a), para a célula PV3 regista-se uma diminuição de EQE em todo o espectro, correspondendo a uma redução global de 9 %. Quanto à célula PV4, ilustrada na figura 3.21 b), esta tem um aumento relativo de EQE de 36 % na região entre 325 e 340 nm, com uma redução global correspondente a 4 %.

Na figura 3.22 estão representadas as curvas P-V das células PV3 e PV4, sem e com deposição de  $PMMA-Tb^{3+}$ .

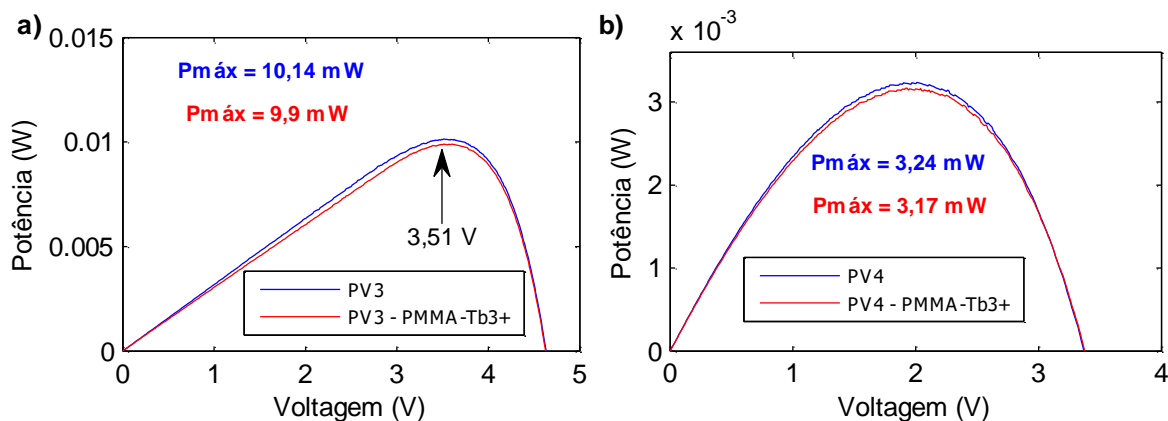


Figura 3.22 – Curvas P-V das células a) PV3 e PV3- $PMMA-Tb^{3+}$  b) PV4 e PV4- $PMMA-Tb^{3+}$ .

Em ambas as células PV, regista-se uma diminuição dos valores de P<sub>máx</sub> com a deposição das respetivas camadas de filmes finos de  $PMMA-Tb^{3+}$ , nomeadamente, na célula PV3 houve uma diminuição de 2,4 %, para uma tensão elétrica de 3,5 V. Na célula PV4, P<sub>máx</sub> diminuiu 2,2 %, tendo um correspondente valor de tensão para a célula PV4 sem filme de 2,0 V, e de 1,9 V na célula PV4 com filme.

Em suma, a deposição das camadas luminescentes de  $PMMA-Tb^{3+}$  nas células PV3 e PV4 revelou uma diminuição global de corrente elétrica, EQE e P<sub>máx</sub>. No entanto, a célula PV3- $PMMA-Tb^{3+}$  com espessura de filme  $d \sim 3,0 \pm 0,2 \mu m$  teve uma diminuição mais significativa desses valores do que a célula PV4- $PMMA-Tb^{3+}$  com  $d \sim 1,6 \pm 0,1 \mu m$ , sendo que a última mostra um aumento relativo de EQE de 36 % na região entre 325 e 340 nm. É de salientar que esta célula tem uma redução de reflectância total mais significativa, nesta região, do que a célula PV3- $PMMA-Tb^{3+}$ , o que pode explicar o ligeiro aumento de EQE registado.

A tabela 3.3 lista o resumo dos resultados obtidos para a deposição de  $PMMA-Tb^{3+}$  nas células PV designadas por PV3 e PV4.

Tabela 3.3 – Variação de corrente elétrica total ( $I_{\text{total}}$ ), EQE, potência máxima ( $P_{\text{máx}}$ ) sem e com a deposição dos filmes finos de  $PMMA-Tb^{3+}$  (com espessura  $d$ ), nas células PV3 e PV4.

	PV3- $PMMA-Tb^{3+}$ ( $d \sim 3,0 \pm 0,2 \mu\text{m}$ )	PV4- $PMMA-Tb^{3+}$ ( $d \sim 1,6 \pm 0,1 \mu\text{m}$ )
$I_{\text{total}}$ (%)	↓ 5	↓ 2
EQE total (%)	↓ 9	↓ 4
$P_{\text{máx}}$ (%)	↓ 2,4	↓ 2,2

### **$PMMA-Nd^{3+}$**

A figura 3.23 ilustra os resultados de espectroscopia de reflectância difusa e total para as células PV5 e PV6, sem e com deposição de  $PMMA-Nd^{3+}$ . A célula PV5- $PMMA-Nd^{3+}$  tem uma espessura  $d \sim 1,6 \pm 0,1 \mu\text{m}$  e a célula PV6- $PMMA-Nd^{3+}$  tem  $d \sim 3,6 \pm 0,1 \mu\text{m}$ .

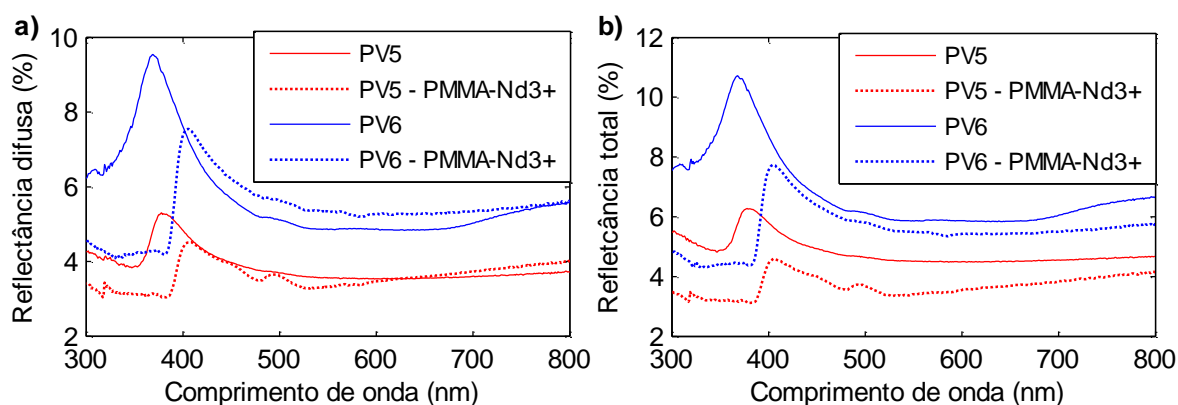


Figura 3.23 – Espectros das células PV5 e PV6 sem e com deposição de  $PMMA-Nd^{3+}$  de **a)** reflectância difusa e **b)** reflectância total.

Na célula PV5 houve uma diminuição de reflectância difusa na região entre 300 e 630 nm, tendo registado um aumento no restante espectro. Na célula PV6, existe diminuição apenas na região entre 300 e 400 nm. Quanto à reflectância total, ambas as células apresentam uma diminuição em todo o espectro.



Na figura 3.24, os resultados de  $H_F$  para as células PV5 e PV6, sem e com deposição de  $PMMA-Nd^{3+}$ .

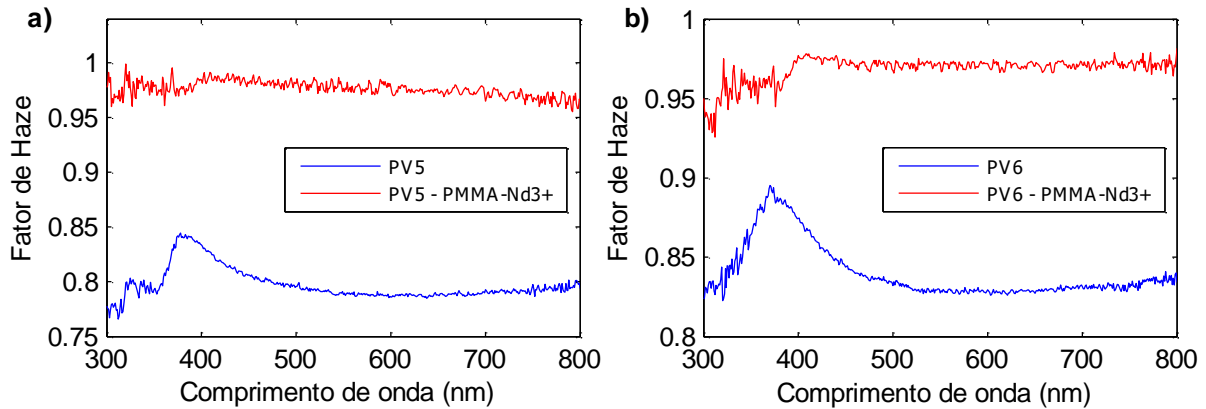


Figura 3.24 – Fator de Haze para as células a) PV5 e PV5- $PMMA-Nd^{3+}$  b) PV6 e PV6- $PMMA-Nd^{3+}$ .

Ambas as células apresentadas na figura 3.24 tem um aumento de  $H_F$  em toda a região espectral em estudo.

A figura 3.25 ilustra os espectros de corrente elétrica para as duas células PV5 e PV6, sem e com deposição de  $PMMA-Nd^{3+}$ .

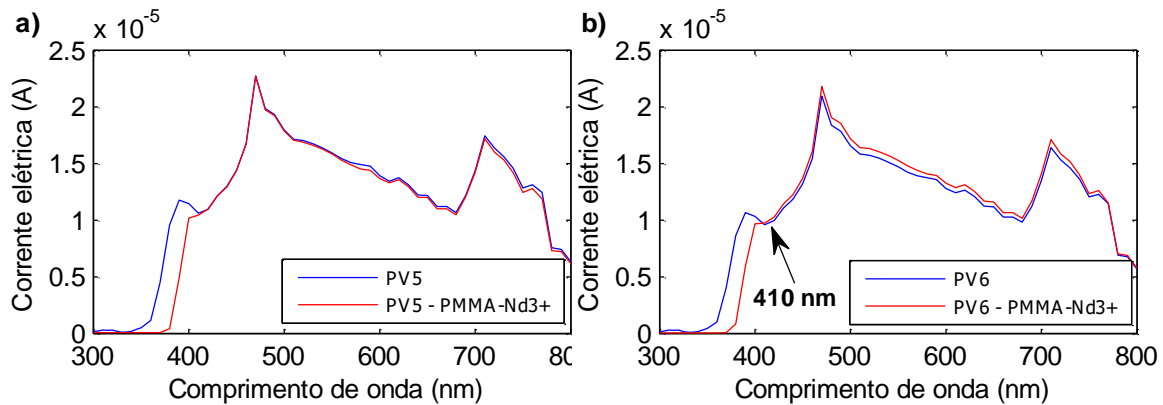


Figura 3.25 - Corrente elétrica gerada nas células a) PV5 e PV5- $PMMA-Nd^{3+}$  b) PV6 e PV6- $PMMA-Nd^{3+}$ .

Os resultados de corrente elétrica gerada mostram uma redução de corrente total na célula PV5, de 5 %, figura 3.25 a). Na célula PV6, ilustrada na figura 3.25 b), não existe variação de corrente elétrica gerada total. Apesar de existir uma diminuição de corrente na região entre 300 e 410 nm, existe um aumento de corrente elétrica na região entre 410 e 800 nm, de 4 %.

Na figura 3.26 estão ilustrados os resultados de EQE para as células PV5 e PV6, sem e com deposição de  $PMMA-Nd^{3+}$ .

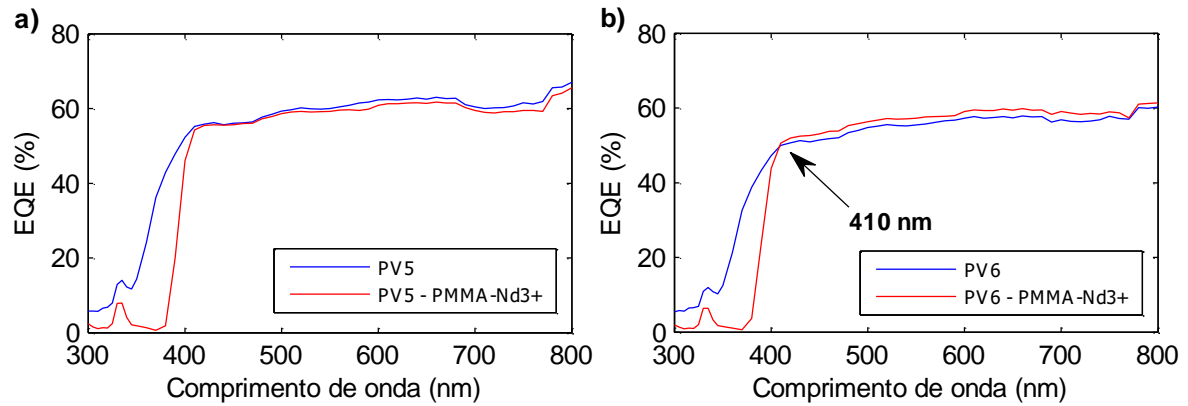


Figura 3.26 - EQE das células **a)** PV5 e PV5- $PMMA-Nd^{3+}$  **b)** PV6 e PV6- $PMMA-Nd^{3+}$ .

Em relação aos valores de EQE obtidos, a célula PV5 tem uma redução global de EQE de 8 %, havendo redução em todo o espectro. Quanto à célula PV6, esta tem uma redução global de 3 %, e um aumento dos respectivos valores de EQE na gama entre 410 e 800 nm, de 3 %.

A curva P-V para as células PV5 e PV6, ilustrada na figura 3.27.

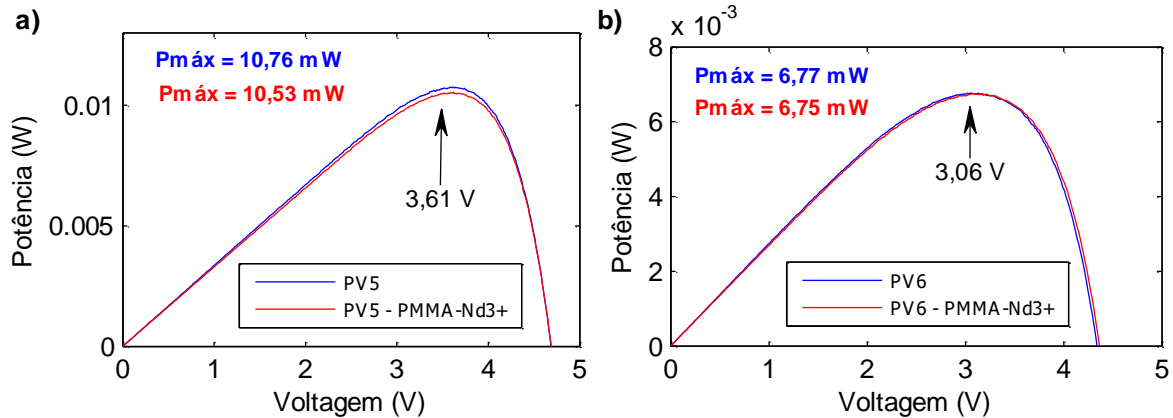


Figura 3.27 – Curvas P-V das células **a)** PV5 e PV5- $PMMA-Nd^{3+}$  **b)** PV6 e PV6- $PMMA-Nd^{3+}$ .

A célula PV5, ilustrada na figura 3.27 **a)**, tem uma redução de P<sub>máx</sub> de 2,1 %, ambos os valores de potência máxima para esta célula, sem e com deposição do filme  $PMMA-Nd^{3+}$ , correspondem ao valor de tensão elétrica de 3,6 V. Quanto à célula PV6, figura 3.27 **b)**, esta tem uma redução de P<sub>máx</sub> de 0,3 %, para uma tensão elétrica de 3,1 V.

Em suma, a deposição das camadas luminescentes  $PMMA-Nd^{3+}$  nas células PV5 e PV6 revelou uma diminuição de reflectância total e um aumento de H<sub>F</sub> em toda a região

espectral. Na célula PV5- $PMMA-Nd^{3+}$  com espessura de filme  $d \sim 1,6 \pm 0,1 \mu m$  existe diminuição global de corrente elétrica, EQE e  $P_{m\acute{a}x}$ . Quanto à célula PV6- $PMMA-Nd^{3+}$  com espessura de filme  $d \sim 3,6 \pm 0,1 \mu m$ , o valor de  $I_{total}$  não sofreu variação, porém, existe diminuição global de EQE e  $P_{m\acute{a}x}$ .

A tabela 3.4 sumariza os resultados obtidos para a deposição de  $PMMA-Nd^{3+}$  nas células PV designadas por PV5 e PV6.

Tabela 3.4 – Variação de corrente elétrica total ( $I_{total}$ ), EQE, potência máxima ( $P_{m\acute{a}x}$ ) sem e com a deposição dos filmes finos de  $PMMA-Nd^{3+}$  (com espessura  $d$ ), nas células PV5 e PV6.

	PV5- $PMMA-Nd^{3+}$ ( $d \sim 1,6 \pm 0,1 \mu m$ )	PV6- $PMMA-Nd^{3+}$ ( $d \sim 3,6 \pm 0,1 \mu m$ )
$I_{total}$ (%)	↓ 5	-
EQE total (%)	↓ 8	↓ 3
$P_{m\acute{a}x}$ (%)	↓ 2,1	↓ 0,3

### **$PMMA-Yb^{3+}$**

Na figura 3.28 estão ilustrados os resultados de espectroscopia de refletância difusa e total para as células PV7 e PV8, sem e com deposição de  $PMMA-Yb^{3+}$ . A célula PV7- $PMMA-Yb^{3+}$  tem uma espessura  $d \sim 1,8 \pm 0,2 \mu m$  e a célula PV8- $PMMA-Yb^{3+}$  tem  $d \sim 1,6 \pm 0,1 \mu m$ .

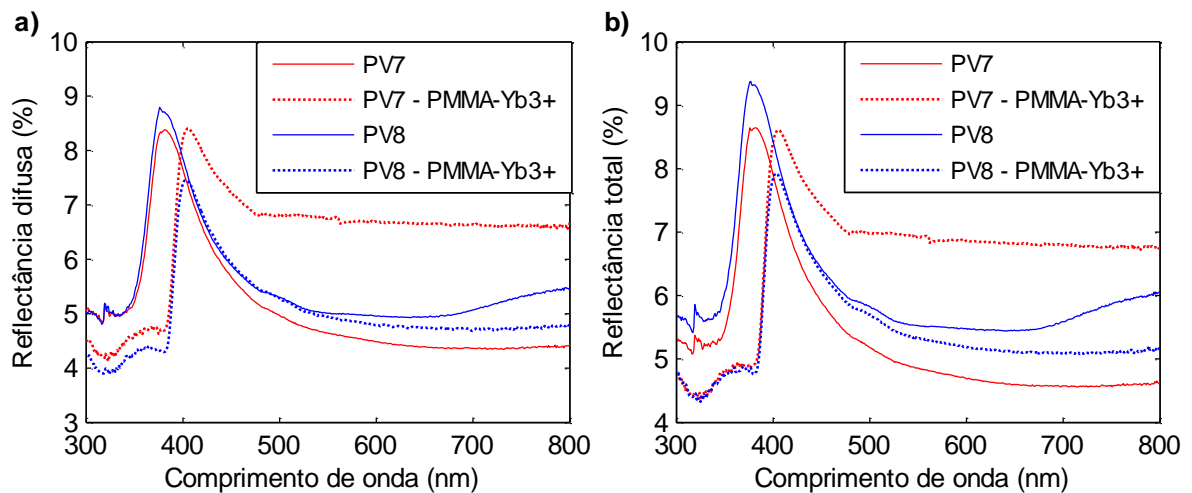


Figura 3.28 – Espectros das células PV7 e PV8 sem e com deposição de  $PMMA-Yb^{3+}$  de **a)** refletância difusa e **b)** refletância total.

Os resultados ilustrados na figura 3.28 mostram que a célula PV7 tem uma redução de refletância difusa e total na região entre 300 e 400 nm, e um aumento no restante

espectro. Quanto à célula PV8, esta tem uma redução de refletância difusa entre 300 e 410 nm, e entre 495 e 800 nm. Os resultados de refletância total para esta célula mostram uma redução em toda a região espectral.

Na figura 3.29, os resultados de  $H_F$  para as células PV7 e PV8, sem e com deposição de  $PMMA-Yb^{3+}$ .

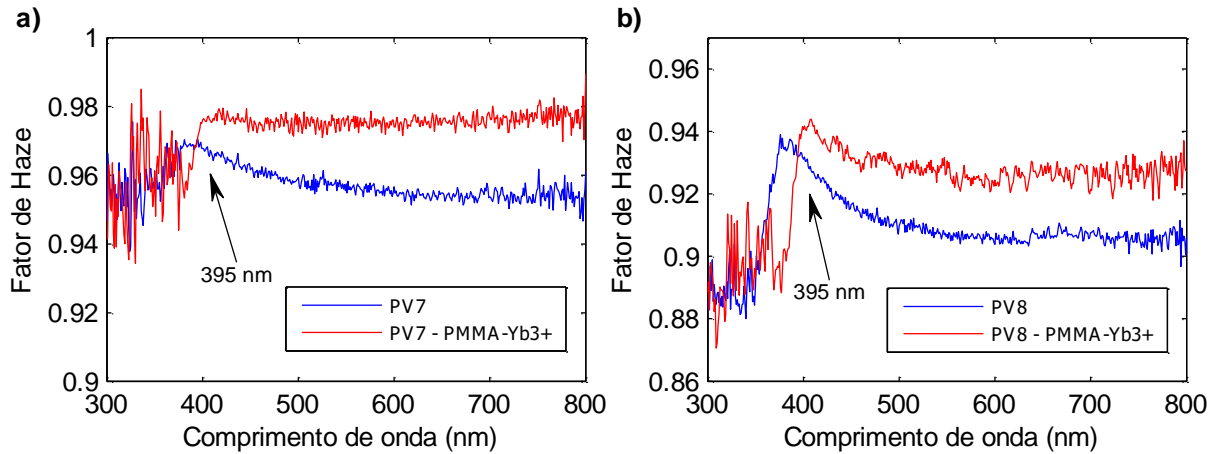


Figura 3.29 – Fator de Haze para as células **a)** PV7 e PV7- $PMMA-Yb^{3+}$  **b)** PV8 e PV8- $PMMA-Yb^{3+}$ .

Em relação aos resultados de  $H_F$ , ambas as células apresentam um aumento na região espectral de 395 até 800 nm, em comparação com as células sem filme.

Na figura 3.30 estão representados os resultados de corrente elétrica para as células PV7 e PV8, sem e com deposição de  $PMMA-Yb^{3+}$ .

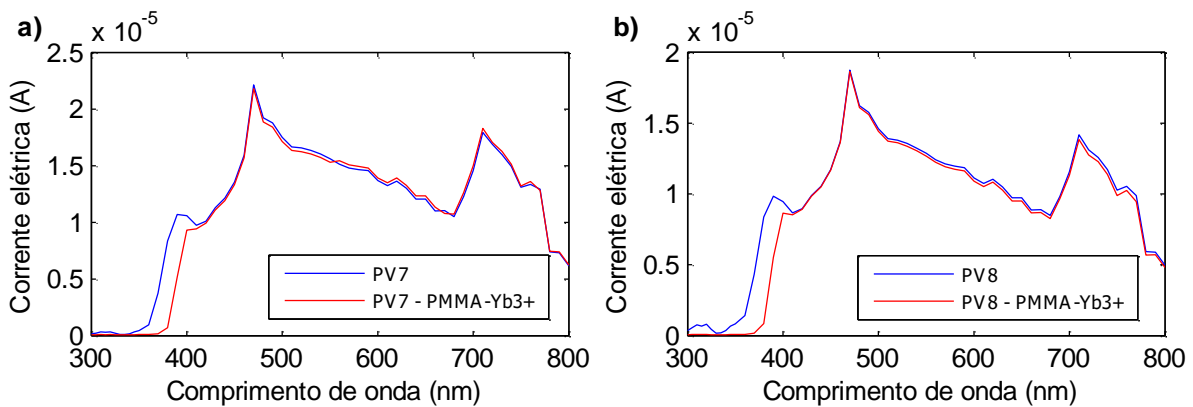


Figura 3.30 - Corrente elétrica gerada nas células **a)** PV7 e PV7- $PMMA-Yb^{3+}$  **b)** PV8 e PV8- $PMMA-Yb^{3+}$ .

Ambas as células apresentam uma diminuição de corrente elétrica total. A célula PV7- $PMMA-Yb^{3+}$  apresenta uma redução de 3 %, figura 3.30 **a)**. A célula PV8- $PMMA-Yb^{3+}$  uma diminuição de 6 %, figura 3.30 **b)**.

Os resultados de EQE, na figura 3.31.

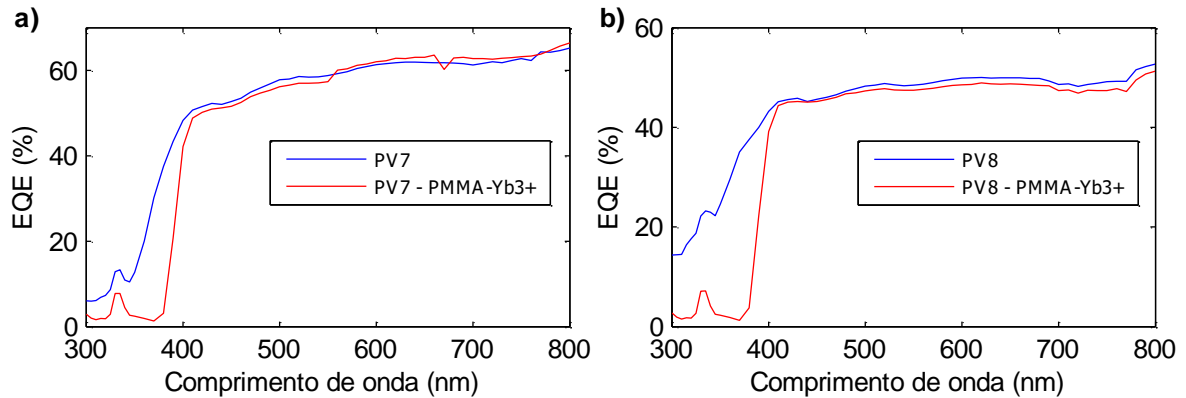


Figura 3.31 - EQE das células **a)** PV7 e PV7-*PMMA*-Yb<sup>3+</sup> **b)** PV8 e PV8-*PMMA*-Yb<sup>3+</sup>.

Existe diminuição global de EQE em ambas as células. A célula PV7-*PMMA*-Yb<sup>3+</sup> da figura 3.31 **a)** tem uma redução de 6 % e a célula PV8-*PMMA*-Yb<sup>3+</sup> uma diminuição de 11 %, figura 3.31 **b)**.

Na figura 3.32, a curva P-V das células PV7 e PV8, sem e com deposição de *PMMA*-Yb<sup>3+</sup>.

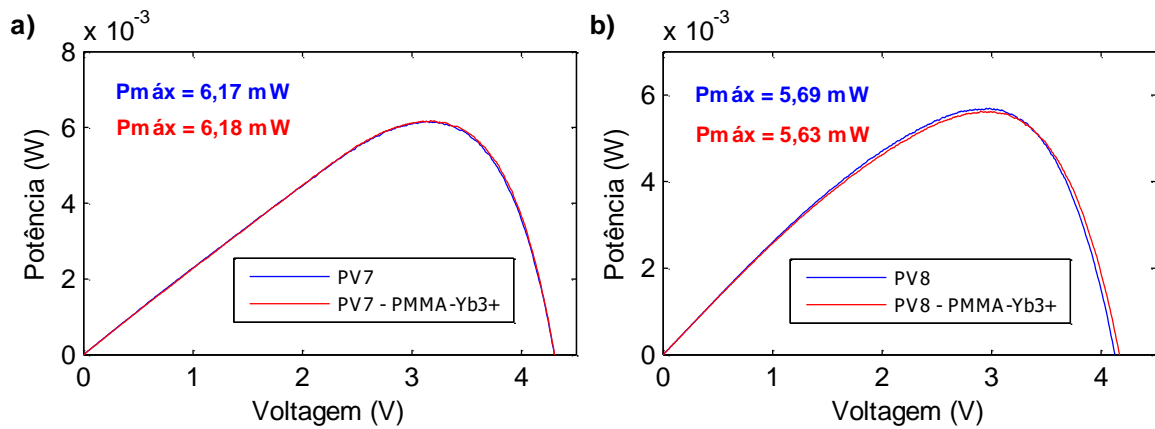


Figura 3.32 – Curvas P-V das células **a)** PV7 e PV7-*PMMA*-Yb<sup>3+</sup> **b)** PV8 e PV8-*PMMA*-Yb<sup>3+</sup>.

A célula representada na figura 3.32 **a)**, PV7-*PMMA*-Yb<sup>3+</sup> tem um aumento de P<sub>máx</sub> de 0,2 %, para um valor de voltagem de 3,1 V para a célula sem filme e de 3,2 V com filme. Quanto à célula da figura 3.32 **b)**, PV8-*PMMA*-Yb<sup>3+</sup>, esta tem uma variação negativa de 1,1 %, para um valor de voltagem de 3,0 V para a célula sem filme e de 2,9 V com filme.

A deposição das camadas luminescentes de *PMMA*-Yb<sup>3+</sup> nas células PV7 e PV8 revelou uma diminuição global de corrente elétrica e EQE. A célula PV7-*PMMA*-Yb<sup>3+</sup> tem

um aumento de  $P_{\text{máx}}$  de 0,2 %. A célula PV8-*PMMA*-Yb<sup>3+</sup> tem a maior redução de EQE registada neste trabalho, de 11 %.

Na tabela 3.5 estão apresentados de forma resumida os resultados obtidos para a deposição de *PMMA*-Yb<sup>3+</sup> nas células PV designadas por PV7 e PV8.

Tabela 3.5 – Variação de corrente elétrica total ( $I_{\text{total}}$ ), EQE, potência máxima ( $P_{\text{máx}}$ ) sem e com a deposição dos filmes finos de *PMMA*-Yb<sup>3+</sup> (com espessura  $d$ ), nas células PV7 e PV8.

	PV7- <i>PMMA</i> -Yb <sup>3+</sup> ( $d \sim 1,8 \pm 0,2 \mu\text{m}$ )	PV8- <i>PMMA</i> -Yb <sup>3+</sup> ( $d \sim 1,6 \pm 0,1 \mu\text{m}$ )
$I_{\text{total}}$ (%)	↓ 3	↓ 6
EQE total (%)	↓ 6	↓ 11
$P_{\text{máx}}$ (%)	↑ 0,2	↓ 1,1

A tabela 3.6 contém o sumário dos resultados experimentais para as 8 células PV que foram analisadas neste trabalho.

Tabela 3.6 – Resultados da variação de corrente elétrica total ( $I_{\text{total}}$ ), EQE e potência máxima ( $P_{\text{máx}}$ ) para as 8 células PV com deposição das camadas luminescentes de filmes finos de *PMMA*-Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>, com as respectivas espessuras de filme ( $d \pm \text{erro}$ ).

Célula PV	Espessura ( $d \pm \text{erro}$ ) ( $\mu\text{m}$ )	$I_{\text{total}}$ (%)	EQE (%)	$P_{\text{máx}}$ (%)
PV1- <i>PMMA</i> -Eu <sup>3+</sup>	$1,7 \pm 0,1$	↓ 7	↓ 5	↓ 2,1
PV2- <i>PMMA</i> -Eu <sup>3+</sup>	$1,0 \pm 0,1$	↓ 9	↓ 8	↓ 1,9
PV3- <i>PMMA</i> -Tb <sup>3+</sup>	$3,0 \pm 0,2$	↓ 5	↓ 9	↓ 2,4
PV4- <i>PMMA</i> -Tb <sup>3+</sup>	$1,6 \pm 0,1$	↓ 2	↓ 4	↓ 2,2
PV5- <i>PMMA</i> -Nd <sup>3+</sup>	$1,6 \pm 0,1$	↓ 5	↓ 8	↓ 2,1
PV6- <i>PMMA</i> -Nd <sup>3+</sup>	$3,6 \pm 0,1$	0	↓ 3	↓ 0,3
PV7- <i>PMMA</i> -Yb <sup>3+</sup>	$1,8 \pm 0,2$	↓ 3	↓ 6	↑ 0,2
PV8- <i>PMMA</i> -Yb <sup>3+</sup>	$1,6 \pm 0,1$	↓ 6	↓ 11	↓ 1,1

## 4. Conclusões e trabalho futuro

Os principais objetivos deste trabalho consistiram em aumentar a eficiência quântica externa e reduzir a radiação refletida das células fotovoltaicas de Si monocristalino através da deposição de camadas luminescentes compostas por complexos de íons lantanídeos  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ .

As camadas luminescentes foram estudadas por espectroscopia de absorção e fotoluminescência. Foram também realizadas medidas de caracterização ótica e elétrica das células fotovoltaicas na ausência e presença de camadas luminescentes, através de espectroscopia de reflectância, eficiência quântica externa e curvas V-I.

As medidas de espectroscopia de absorção revelaram uma gama de absorção dos compostos na região espectral entre 300 e 400 nm, correspondendo a gama de absorção de interesse neste trabalho. As medidas de fotoluminescência revelaram transições de emissão coincidentes com a gama de absorção das células PV de Si. Ambos os resultados mostraram o potencial de utilizar estes compostos para processos de conversão desviada de emissão (DS).

Todas as células PV, após a deposição dos respectivos filmes finos, revelaram uma diminuição global de EQE em toda a região espectral em estudo, entre 300 e 800 nm. No entanto, as duas células PV com deposição de  $\text{PMMA-Eu}^{3+}$ , revelaram um aumento relativo de EQE na região espectral entre 300 e 360 nm, de 137 % para a célula PV1- $\text{PMMA-Eu}^{3+}$  com espessura de filme  $d \sim 1,7 \pm 0,1 \mu\text{m}$  e de 72 %, para a célula PV2- $\text{PMMA-Eu}^{3+}$  com espessura  $d \sim 1,0 \pm 0,1 \mu\text{m}$ . Do mesmo modo, a célula PV4- $\text{PMMA-Tb}^{3+}$  com espessura  $d \sim 1,6 \pm 0,1 \mu\text{m}$  revelou um aumento relativo de EQE na região espectral entre 325 e 340 nm, de 36 %. Acresce que, no caso da célula PV7- $\text{PMMA-Yb}^{3+}$  com espessura de filme  $d \sim 1,8 \pm 0,2 \mu\text{m}$ , revelou-se um aumento relativo de potência máxima gerada pela célula de 0,2 %.

Os resultados de espectroscopia de reflectância revelaram uma redução de reflectância total e um aumento de  $H_F$  em toda a região espectral para o caso das duas células PV revestidas com  $\text{PMMA-Nd}^{3+}$ , PV5- $\text{PMMA-Nd}^{3+}$  com espessura de filme  $d \sim 1,6 \pm 0,1 \mu\text{m}$  e PV6- $\text{PMMA-Nd}^{3+}$  com  $d \sim 3,6 \pm 0,1 \mu\text{m}$ . A última apresentou um aumento relativo de EQE de 3 % na região compreendida entre 410 e 800 nm, e não apresentou variação de corrente elétrica. No entanto, ambas as células revelaram uma diminuição global de EQE de 8 % e 3 %, respetivamente. Acresce que, houve um aumento de  $H_F$  em toda a região espectral para as células PV1- $\text{PMMA-Eu}^{3+}$  e PV3- $\text{PMMA-Tb}^{3+}$ .

Apesar de terem uma redução global dos respetivos parâmetros (EQE, corrente elétrica e  $P_{\text{máx}}$ ), as células PV1- $\text{PMMA-Eu}^{3+}$  e PV2- $\text{PMMA-Eu}^{3+}$  revelaram resultados promissores quanto à melhoria de corrente elétrica e EQE para a zona de excitação de interesse neste trabalho. No entanto, houve uma redução de EQE na região visível, que contribuiu para a redução global desse parâmetro. Como trabalho futuro, seria de importância fulcral fazer um estudo de EQE em função da espessura da camada de filme

fino depositada para este material, de modo a otimizar a variação de EQE, isto é, aumentar na região espectral UV e não reduzir na região espectral do visível.

As células PV com deposição de *PMMA*-Nd<sup>3+</sup> revelaram resultados promissores quanto à redução de reflectância total em toda a região espectral, como tal, um estudo de EQE em função da espessura seria um objeto de trabalho futuro interessante.

Outro estudo de especial interesse como trabalho futuro, seria misturar os complexos de íons lantanídeos Eu<sup>3+</sup> e Nd<sup>3+</sup>, encapsulados em *PMMA*, de modo a aproveitar os efeitos positivos de EQE gerados na região de absorção pelo composto *PMMA*-Eu<sup>3+</sup> com os efeitos positivos de redução de reflectância proporcionados pelo *PMMA*-Nd<sup>3+</sup>. Este estudo, deverá, igualmente, ser feito em função da espessura.

Por fim, seria igualmente importante, estudar os tempos de emissão dos compostos, calcular o seu rendimento quântico e estudar o índice de refração dos mesmos.



## Bibliografia

- [1] - Weeks, John (2015), History and Future of World Population, “*Global Population and Reproductive Health*”, Cap. 2, pags. 27 – 30.
- [2] - The Oil Drum (2012), *World Energy Consumption – beyond 500 Exajoules*. Disponível em <http://www.theoil drum.com/node/8936>, data de consulta a 15 de agosto de 2017.
- [3] – British Petroleum, BP Statistical Review of World Energy (2017).
- [4] – Eurostat (2017), Renewable Energy Statistics. Disponível em [http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Renewable\\_energy\\_statistics](http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Renewable_energy_statistics), data de consulta a 16 de novembro de 2017.
- [5] – Oreskes, Naomi (2005), The Scientific Consensus on Climate Change, “*Essay: Beyond the Ivory Tower*”.
- [6] – Mohtasham, Javid (2015), Review Article – Renewable Energies, “*International Conference on Technologies and Materials for Renewable Energy, Environment and Sustainability, TMREES15*”.
- [7] – PORDATA, Energias Renováveis no balanço energético. Disponível em <http://www.pordata.pt/DB/Portugal/Ambiente+de+Consulta/Tabela>, Portugal → Ambiente, Energia e Território → Energia → Energias Renováveis no balanço energético, data de consulta a 16 de novembro de 2017.
- [8] - Ineichen, Pierre (2011), Global irradiation: average and typical year, and year to year annual variability. “*ISES, solar world congress. Kassel, Germany*”.
- [9] - Projeto Green Pro (2004), “*Energia Fotovoltaica: manual sobre tecnologias, projecto e instalação*”.
- [10] – Sampaio, Priscila; Gonzalez, Mario (2017). Photovoltaic Solar Energy: Conceptual framework. “*Renewable and Sustainable Energy Reviews*”, 74: 590 – 601.
- [11] – Khan, M; Al-Mamun, M; Halder, P; Aziz, M (2016). Performance improvement of modified dye-sensitized solar cells. “*Renewable and Sustainable Energy Reviews*”, 71: 602-617.
- [12] – Shockley, William; Queisser, Hans (1961). Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. “*Journal of Applied Physics*”, 32: 510-519.
- [13] – Ruhle, Sven (2016). Tabulated values of the Shockley-Queisser limit for single junction solar cells. “*Solar Energy*”, 130: 139-147.

- [14] – Honsberg, Christina; Bowden, Stuart; PVEducation.org. Disponível em <http://www.pveducation.org/pvcdrom/appendices/standard-solar-spectra>, data de consulta a 12 de maio de 2018.
- [15] – Zhao, Jianhua; Wang, Aihua; Green, Martin; Ferrazza, Francesca (1998). 19.8 % efficient “honeycomb” textured multicrystalline and 24.4 % monocrystalline silicon solar cells. *“Applied Physics Letters”*, 73: number 14.
- [16] – Huang, Xiaoyong; Han, Sanyang; Huang, Wei; Liu, Xiaogang (2012). Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters. *“Chemical Society Reviews”*, 42: 173-201.
- [17] – Sark, W; Meijerink, A; Schropp, R; Roosmalen, J; Lysen, E (2005). Enhancing solar cell efficiency by using spectral converters. *“Solar Energy Materials & Solar Cells”*, 87: 395-409.
- [18] – Ahmed, Hind; Walshe, James; Kennedy, Manus; Confrey, Thomas; Doran, John; McCormack, Sarah (2013). Enhancement in solar cell efficiency by luminescent downshifting layers. *“Advances in Energy Research”*, 1: 117-126.
- [19] – Carlos, Luís; Ferreira, Rute; Bermudez, Verónica; Ribeiro, Sidney (2009). Lanthanide-Containing Light-Emitting Organic-Inorganic Hybrids: A Bet on the Future. *“Advanced Materials”*, 21: 509-534.
- [20] – Blasse, G; Grabmaier (1994). How does a Luminescent Material Absorb Its Excitation Energy? – The Rare Earth Ions (4f<sup>n</sup>) – The Rare Earth Ions (4f-5d and Charge-Transfer Transitions). *“Luminescent Materials”*, Cap. 2: 25-27.
- [21] – Ahmed, H; McCormack, S; Doran, J (2015). External Quantum Efficiency Improvement with Luminescent Downshifting Layers: Experimental and Modelling. *“International Journal of Spectroscopy”*, Volume 2016, Article ID 8543475.
- [22] – Chander, Nikhil; Sardana, Sanjay; Parashar, Piyush; Khan, A; Chawla, Santa; Komarala, Vamsi (2015). Improving the Short-Wavelength Spectral Response of Silicon Solar Cells by Spray Deposition of YVO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> Downshifting Phosphor Nanoparticles. *“IEEE Journal of Photovoltaics”*, 5, no. 5:1373-1379.
- [23] – Cheng, Zujun; Su, Fenfang; Pan, Likun; Cao, Meiling; Sun, Zhuo (2010). CdS quantum dot-embedded silica film as luminescent down-shifting layer for crystalline Si solar cells. *“Journal of Alloys and Compounds”*, 494: L7-L10.
- [24] – Chen, J; Huang, C; Hung, W; Sun, K; Chen, T (2013). Efficiency improvement of Si solar cells using metal-enhanced nanophosphor fluorescence. *“Solar Energy Materials & Solar Cells”*, 120: 168-174.
- [25] – Hung, Wen-Bin; Chen, Teng-Ming (2014). Efficiency enhancement of silicon solar cells through a downshifting and antireflective oxysulfide phosphor layer. *“Solar Energy Materials & Solar Cells”*, 133: 39-47.

- [26] – Liu, Jian; Wang, Kai, Zheng, Wei; Huang, Wei; Li, Cheng-Hui; You, Xiao-Zeng (2012). Improving spectral response of monocrystalline silicon photovoltaic modules using high efficient luminescent down-shifting  $\text{Eu}^{3+}$  complexes. “*Progress in photovoltaics: research and applications*”.
- [27] – Shao, Guojian; Lou, Chaogang; Xiao, Dong (2013). Enhancing the efficiency of solar cells by down shifting YAG:  $\text{Ce}^{3+}$  phosphors. “*Journal of Luminescence*”, 157: 344-348.
- [28] – Wang, Tongxin; Yu, Bo; Hu, Zhijia; Wang, Xin; Zou, Gang; Zhang, Qijin (2013). Enhancing the performance of multi-crystalline silicon photovoltaic module by encapsulating high efficient  $\text{Eu}^{3+}$  complex into its pre-existing EVA layer. “*Optical Materials*”, 35: 1118-1123.
- [29] – Frackowlak, Danuta (1988). The Jablonski diagram. “*Journal of Photochemistry and Photobiology, B: Biology*, 2: 399-408.
- [30] – Sigma-Aldrich, 2-Thenoyltrifluoroacetone. Disponível em <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/t27006?lang=pt&region=PT>, data de consulta a 16 de junho de 2018.
- [31] – Rothmund, R; Kreuzer, S; Umundum, T; Meinhardt, G; Fromherz, T; Jantsch, W (2011). External quantum efficiency analysis of Si solar cells with II-VI nanocrystal luminescent down-shifting layers. “*Energy Procedia*”, 10: 83-87.
- [32] – Solodovnyk, Anastasiia; Forberich, Karen; Stern, Edda; Krc, Janez; Topic, Marko; Batentschuk, Miroslaw; Lipovsek, Benjamin; Brabec, Christoph (2015). Highly transmissive luminescent down-shifting layers filled with phosphor particles for photovoltaics. “*Optical Society of America*”, vol. 5, no. 6, DOI:10.1364/OME.5.001296
- [33] – Ho, Wen-Jeng; Lee, Yi-Yu; Su, Shih-Ya (2014). External quantum efficiency response of thin silicon solar cell based on plasmonic scattering of indium and silver nanoparticles. “*Nanoscale Research Letters*”, 9: 483.
- [34] – Solé, J; Bausá, L; Jaque, D (2005). Fundamentals. “*An Introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids*”, Cap. 1: págs. 8-15.
- [35] – Fest, Eric (2013). Basic Radiometry for Stray Light Analysis. “*Stray Light, Analysis and Control*”, Cap.2: pág. 16.
- [36] - Martins, Joana (2015). Caracterização óptica de filmes de materiais híbridos Projeto de licenciatura em Engenharia Física. Universidade de Aveiro.
- [37] – Bohren, Craig; Huffman, Donald (1998). Introduction. “*Absorption and Scattering of Light by Small Particles*”, Cap.1: págs. 3-7.
- [38] – Kim, Taegeon; Canlier, Ali; Cho, Changsoon; Rozyyev, Vepa; Lee, Jung-Yong; Han, Seung (2014). Highly Transparent Au-Coated Ag Nanowire Transparent Electrode with Reduction in Haze. “*Applied Materials & Interfaces*”.
- [39] – IXYS, IXOLAR™ High Efficiency SolarBIT, KXOB22-01X8L.

- [40] – Thorlabs, Si Photodiode – FDS010, Specifications (2017).
- [41] – Thorlabs, Si Photodiode – FDS1010, Specifications (2017).
- [42] – Li, Bing Li; Chen, Peng; Sun, Wenbin; Wang, Cheng; Gao, Ting; Yan, Pengfei (2015). Enhancement of near-infrared luminescence of ytterbium in triple-stranded binuclear helicates. *“Phys. Chem. Chem. Phys.”*, 17, 30510.
- [43] – ThorLabs, Si Photodiode – FD11A, Specifications (2017).